

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS**  
**QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

***"MODELO PARA O COMPORTAMENTO DE  
MICROESFERAS COMBUSTÍVEIS DE  
TÓRIO E URÂNIO NA PELETIZAÇÃO"***

Autor: Ricardo Alberto Neto Ferreira  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Elizabete Jordão

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Novembro de 2000



UNIDADE BC  
 N.º CHAMADA: UNICAMP  
F413m  
 V. \_\_\_\_\_ Ex. \_\_\_\_\_  
 TOMBO BC/ 44468  
 PROC. 16-392/01  
 C ☐ D ☒  
 PREÇO R\$ 11,00  
 DATA 16/05/01  
 N.º CPD \_\_\_\_\_

ii

CM00156294-9


FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

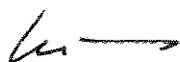
F413m      Ferreira, Ricardo Alberto Neto  
               Modelo para o comportamento de microesferas  
               combustíveis de tório e urânio na peletização / Ricardo  
               Alberto Neto Ferreira.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

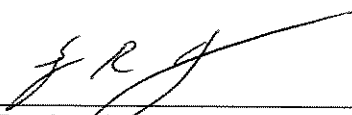
              Orientadora: Elizabete Jordão.  
               Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
               Campinas, Faculdade de Engenharia Química.


              1. Combustíveis nucleares. 2. Modelos matemáticos.  
               3. Tório. 4. Urânio. 5. Reatores de água pressurizada.  
               I. Jordão, Elizabete. II. Universidade Estadual de  
               Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

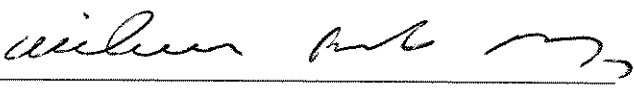
Tese de doutorado defendida por Ricardo Alberto Neto Ferreira em 22 de novembro de 2000 e aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes doutores:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Elizabete Jordão  
UNICAMP - FEQ - DESQ


  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Roger Josef Zemp  
UNICAMP - FEQ - DESQ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani  
UNICAMP - FEQ - DESQ

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Lúcio Carlos Martins Pinto  
CDTN - CNEN

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Wilmar Barbosa Ferraz  
CDTN - CNEN

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Elizabeth Jordão

Trabalho realizado nos Laboratórios da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear como parte das atividades do "Programa para Utilização do Tório em Reatores a Água Pressurizada".

Aos meus pais e aos meus professores

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos, do Brasil e da Alemanha, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, e sem a preciosa ajuda dos quais o mesmo não poderia ser realizado. Em especial:

a todo o pessoal do centro de pesquisas da Kraftwerk Union / Siemens em Erlangen, em particular o Dr. Martin Peehs e o Dr. Wolfgang Otto Dörr e sua equipe do laboratório de  $UO_2$ ;

a todo o pessoal da firma Hobeg - Hoch Temperatur Brennelement Gesellschaft do Grupo Nukem em Hanau, em particular ao Dr. Erwin Wehner, ao Herr Martin Kadner e à equipe do laboratório de microesferas combustíveis;

a todo o pessoal do KFA - Kernforschungsanlage, centro de pesquisas nucleares de Jülich;

à Professora Doutora Elizabete Jordão, minha dedicada orientadora;

aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela possibilidade de realização deste trabalho e gentil acolhida, em particular aos Professores Doutores Elias Basile Tambourgi, Sergio Persio Ravagnani, Roger Josef Zemp e Mário de Jesus Mendes;

à banca examinadora, pela avaliação do trabalho;

à UNICAMP, pela possibilidade de realização deste trabalho;

aos meus colegas dos diversos setores do CDTN e à sua direção;

aos meus colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN;

aos meus pais e a todos os meus professores, de hoje e de outrora.

## Resumo

Neste trabalho é apresentado um modelo para o comportamento de microesferas de óxido misto de tório e urânio na fabricação de pastilhas combustíveis. Este modelo foi desenvolvido em um programa cuja meta era demonstrar a viabilidade de produzir material fissil por meio da utilização do tório em reatores a água pressurizada. Isto é importante porque leva a uma economia das reservas estratégicas de urânio e possibilita o uso nuclear das imensas reservas brasileiras de tório.

O objetivo foi desenvolver um modelo para otimização das propriedades físicas das microesferas, densidade, resistência à fratura e superfície específica, de modo a produzir pastilhas combustíveis que satisfaçam a especificação do combustível quanto a microestrutura, densidade, porosidade aberta e teores de impurezas. E desta forma ajustar os parâmetros a serem utilizados no processamento sol-gel das microesferas para se obter estas propriedades e produzir pastilhas com microestruturas otimizadas, adequadas a um comportamento estável sob irradiação.

O modelo indicou que, para atingir este objetivo, é necessário produzir microesferas possuindo simultaneamente densidade e superfície específica o mais reduzidas possível. Através de alterações nos parâmetros do processamento sol-gel, microesferas com as propriedades desejadas foram produzidas e o modelo foi corroborado experimentalmente, com a obtenção de pastilhas com microestruturas otimizadas, densidade, porosidade aberta e teores de impurezas, cumprindo todas as especificações deste novo tipo de combustível nuclear. Além disso foi possível obter expressões matemáticas que permitem calcular, a partir das propriedades das microesferas e da pressão de compactação utilizada, a densidade que será obtida na pastilha sinterizada, bem como a pressão de compactação necessária para se atingir a densidade sinterizada especificada para o combustível.

**Palavras-Chave:** Pastilhas Combustíveis, Microesferas Sol-Gel, Óxido Misto de Tório e Urânio, Utilização de Tório em PWR.



## Abstract

In this work, a model for the behaviour of thorium-uranium-mixed oxide microspheres in the pelletizing process is presented. This model was developed in a program whose objective was to demonstrate the viability of producing fissile material through the utilization of thorium in pressurized water reactors. This is important because it allows the saving of the strategic uranium reserves, and makes it possible the nuclear utilization of the large brazilian thorium reserves.

The objective was to develop a model for optimizing physical properties of the microspheres, such as density, fracture strength and specific surface, so as to produce fuel pellets with microstructure, density, open porosity and impurity content, in accordance with the fuel specification. And, therefore, to adjust the sol-gel processing parameters in order to obtain these properties, and produce pellets with an optimized microstructure, adequate to a stable behaviour under irradiation.

The model made it clear that to achieve this objective, it is necessary to produce microspheres with density and specific surface as small as possible. By changing the sol-gel processing parameters, microspheres with the desired properties were produced, and the model was experimentally verified by manufacturing fuel pellets with optimized microstructures, density, open porosity and impurity content, meeting the specifications for this new nuclear fuel for pressurized water reactors. Furthermore it was possible to obtain mathematical expressions that enables to calculate from the microspheres properties and the utilized compaction pressure, the sinter density that will be obtained in the sintered pellet and the necessary compaction pressure to reach the sintered density specified for the fuel.

**Keywords:** Fuel Pellets, Sol-Gel Microspheres, Thorium-Uranium-Mixed Oxide, Thorium Utilization in PWR.

## SUMÁRIO

<b>Resumo.....</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xviii</b>
<b>Abreviaturas e Definições.....</b>	<b>xx</b>
 <b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	 <b>1</b>
1.1 - Objetivos.....	9
 <b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	 <b>11</b>
2.1 - Combustíveis Nucleares.....	11
2.2 - Conversão e Regeneração.....	12
2.3 - Utilização de Tório em Reatores a Água Pressurizada.....	14
2.4 - Tecnologia HTR - Fabricação de Microesferas Combustíveis.....	19
2.5 - Tecnologia LWR - Fabricação de Pastilhas Combustíveis.....	21
2.6 - Desempenho do Combustível sob Irradiação.....	25
2.6.1 - Densificação e Inchamento - Modelo de Aßmann e Stehle.....	25
2.7 - Desempenho do Combustível (Th,U)O <sub>2</sub> .....	31
2.8 - Especificação do Combustível ( Th, 5% U )O <sub>2</sub> .....	31
2.8.1 - Teores de Materiais Físseis e Fértéis.....	33
2.8.2 - Pureza Química e Estequiometria.....	33
2.8.3 - Densidade e Microestrutura.....	36
2.8.4 - Geometria e Superfície da Pastilha.....	36
2.9 - Comentários/ Conclusão.....	37
 <b>3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	 <b>38</b>
3.1 - Fabricação das Microesferas - Processamento Sol-Gel.....	38
3.1.1 - Precipitação.....	38
3.1.2 - Lavagem.....	44
3.1.3 – Secagem.....	45
3.1.4 – Calcinação.....	45

3.2 - Fabricação das Pastilhas – Peletização.....	47
3.2.1 – Prensagem.....	47
3.2.2 - Sinterização.....	54
3.2.3 – Retificação.....	55
3.3 - Caracterização das Microesferas.....	57
3.3.1 - Resistência à Fratura.....	57
3.3.2 - Densidade Aparente.....	58
3.3.3 - Superfície Específica.....	59
3.3.4 - Teores de Carbono e Enxofre.....	60
3.3.5 - Microestrutura.....	60
3.4 - Caracterização das Pastilhas.....	60
3.4.1 - Densidade da Pastilha a Verde.....	60
3.4.2 - Densidade Sinterizada e Porosidade Aberta.....	61
3.4.3 - Quantificação de Tamanhos de Poros e de Grãos.....	67
<b>4 - RESULTADOS.....</b>	<b>68</b>
<b>5 - O MODELO.....</b>	<b>70</b>
5.1 - Influência da Superfície Específica - Generalização do Modelo.....	104
5.2 - Otimização dos Teores de Carbono e Enxofre e da Porosidade Aberta.....	121
5.3 - Influência do Aumento do Teor de Fuligem.....	124
5.4 - Parâmetros Ótimos de Fabricação.....	127
<b>6 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>129</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>132</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>139</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - 1ª Classe - 1º Tipo de comportamento - Registro típico e sequência de fotografias correspondentes.....	3
<b>Figura 1.2</b> - 1ª Classe - 2º Tipo de comportamento - Registro típico e sequência de fotografias correspondentes.....	4
<b>Figura 1.3</b> - Microestrutura tipo "Amora".....	5
<b>Figura 1.4</b> - 2ª Classe de comportamento - Registro típico e sequência de fotografias correspondentes.....	6
<b>Figura 1.5</b> - Microestrutura de pastilha fabricada com microesferas da 2ª Classe.....	7
<b>Figura 1.6</b> - Curvas de diminuição da porosidade aberta com o aumento da pressão de compactação.....	8
<b>Figura 1.7</b> - Curvas características de sinterização de bateladas da 1ª e da 2ª Classe.....	8
<b>Figura 2.1</b> - Fabricação de varetas combustíveis. Soldagem TIG de tampão em tubo de zircaloy.....	14
<b>Figura 2.2</b> - Vareta combustível para reatores a água pressurizada.....	14
<b>Figura 2.3</b> - Máquina para soldagem, pressurização e selagem de varetas combustível.....	15
<b>Figura 2.4</b> - Elemento combustível para reatores a água pressurizada.....	16
<b>Figura 2.5</b> - Combinação das tecnologias disponíveis para a fabricação de combustíveis de óxido misto.....	18
<b>Figura 2.6</b> - Fluxograma do processo de produção de microesferas combustíveis da Nukem/Hobeg.....	20
<b>Figura 2.7</b> - Alternativas para a produção de pó de $UO_2$ .....	23
<b>Figura 2.8</b> - Processos de peletização de $UO_2$ .....	24
<b>Figura 2.9</b> - Variação da densidade do $UO_2$ em função da queima.....	25
<b>Figura 2.10</b> - Mecanismos de densificação no $UO_2$ . Gráfico de Arrhenius para a taxa de contração do poro $\dot{r}$ .....	27
<b>Figura 2.11</b> - Mecanismos de formação de excesso de lacunas pela interação de um produto de fissão com um poro.....	28
<b>Figura 2.12</b> - Comportamento de densificação/inchamento do $UO_2$ em relação ao diâmetro médio do poro assumindo-se uma distribuição log-normal ( $\log \varepsilon = 0,35$ ).....	30

<b>Figura 2.13</b> - Sistema hierárquico dos requisitos impostos ao combustível para reatores refrigerados a água.....	34
<b>Figura 3.1</b> - Fluxograma do processo sol-gel de produção de microesferas combustíveis.....	38
<b>Figura 3.2</b> - Coluna de processamento sol-gel de microesferas combustíveis.....	39
<b>Figura 3.3</b> - Precipitação de microesferas de urânio e tório.....	39
<b>Figura 3.4</b> - Montagem para a pré-neutralização da solução de nitrato de tório.....	40
<b>Figura 3.5</b> - Mistura dos componentes da solução de alimentação sob alta rotação.....	41
<b>Figura 3.6</b> - Esquema da instalação de processamento sol-gel de microesferas combustíveis.....	42
<b>Figura 3.7</b> - Equipamento para lavagem de microesferas.....	44
<b>Figura 3.8</b> - Secagem de microesferas em estufa de ar circulante.....	45
<b>Figura 3.9</b> - Calcinação de microesferas em bandejas e forno mufla.....	46
<b>Figura 3.10</b> - Projeto de câmara rotativa para calcinação de microesferas.....	46
<b>Figura 3.11</b> - Calcinação de microesferas em câmara rotativa de inonel.....	47
<b>Figura 3.12</b> - Modelo padrão de prensa hidráulica tipo "C".....	48
<b>Figura 3.13</b> - Modelo especial de prensa hidráulica para fabricação de pastilhas combustíveis.....	48
<b>Figura 3.14</b> - Pastilhas de dióxido de urânio para testes de irradiação e de óxido misto de tório e urânio-(Th,5%U)O <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 3.15</b> - Sistema para fabricação de pastilhas combustíveis.....	49
<b>Figura 3.16</b> - Perfis de densidade ao longo da pastilha a verde fabricada com e sem duplo efeito e conseqüências na pastilha após a sinterização.....	50
<b>Figura 3.17</b> - Causa da ocorrência de laminação e artifícios para evitá-la.....	50
<b>Figura 3.18</b> - Sistema de lubrificação automática da matriz de compactação.....	51
<b>Figura 3.19</b> - Ciclo de prensagem.....	52
<b>Figura 3.20</b> - Respiração da pastilha ao sair da matriz.....	53
<b>Figura 3.21</b> - Forno para sinterização de pastilhas.....	54
<b>Figura 3.22</b> - Carregamento do forno com bote de sinterização de molibdênio contendo pastilhas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> .....	55
<b>Figura 3.23</b> - Ciclo de temperatura de sinterização das pastilhas combustíveis.....	55
<b>Figura 3.24</b> - Modelo especial de retífica sem centros para retificação de pastilhas combustíveis.....	56
<b>Figura 3.25</b> - Detalhes da régua e rebolos da retífica.....	56

<b>Figura 3.26</b> - Sistema para ensaios de resistência à fratura em microesferas combustíveis.....	57
<b>Figura 3.27</b> - Conjunto de punções para ensaios de resistência à fratura em microesferas.....	57
<b>Figura 3.28</b> - Sistemas para observação, fotografia e filmagem de microesferas sendo submetidas a ensaios de resistência à fratura.....	58
<b>Figura 3.29</b> - Método da pipeta para medição de densidade aparente de microesferas.....	59
<b>Figura 3.30</b> - Sistema automático para medição de superfície específica pelo método BET.....	59
<b>Figura 3.31</b> - Medição da altura da pastilha para determinação da sua densidade a verde....	61
<b>Figura 3.32</b> - Bandeja para impregnação de pastilhas com xylol.....	62
<b>Figura 3.33</b> - Sistema para impregnação de pastilhas com xylol.....	62
<b>Figura 3.34</b> - Bandeja dupla para medição de densidade e porosidade aberta de pastilhas..	63
<b>Figura 3.35</b> - Desenho esquemático de porosidade aberta e fechada de uma pastilha.....	64
<b>Figura 3.36</b> - Resolução do método de penetração e imersão com xylol para medição de densidade e porosidade aberta de pastilhas combustíveis.....	67
<b>Figura 5.1</b> - Curvas características de prensagem de microesferas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	70
<b>Figura 5.2</b> - Curvas características de sinterização de pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	71
<b>Figura 5.3</b> - Microesferas de $(Th,5\%U)O_2$ - Aumento da resistência à fratura com o aumento da densidade da microesfera.....	73
<b>Figura 5.4</b> - Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ - Densidade a verde normalizada em função da pressão de compactação.....	74
<b>Figura 5.5</b> - Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ - Densidade sinterizada em função da densidade a verde normalizada.....	75
<b>Figura 5.6</b> - Curvas de redução de volume na prensagem em função da pressão de compactação.....	77
<b>Figura 5.7</b> - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura. Batelada de microesferas P-1320 ( 2 x 900°C/23h ).....	79
<b>Figura 5.8</b> - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura. Batelada de microesferas P-1318 (1 x 900°C/23h).....	80

<b>Figura 5.9</b> - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura. Batelada de microesferas P-1310 (1 x 900°C/23h).....	81
<b>Figura 5.10</b> - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura. Batelada de microesferas P-1262 (2 x 700°C/23h + 900°C/3h).....	82
<b>Figura 5.11</b> - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura. Batelada de microesferas P-1592 (1 x 850°C/3h).....	83
<b>Figura 5.12</b> - Microestrutura típica de microesfera com alta densidade e consequentemente muito resistente, devido a uma calcinação muito drástica (2 x 900°C/23h).....	84
<b>Figura 5.13</b> - Microestrutura típica de microesfera com menor densidade e consequentemente menos resistente, devido a uma menor drasticidade na calcinação (850 °C/3h).....	85
<b>Figura 5.14</b> - Diminuição da redução de volume na prensagem com o aumento da resistência à fratura.....	86
<b>Figura 5.15</b> - Pastilhas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> - Densidade e microestrutura da pastilha sinterizada em função da resistência à fratura.....	87
<b>Figura 5.16</b> - Densidade da pastilha sinterizada em função da redução de volume na prensagem.....	88
<b>Figura 5.17</b> - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente da microesfera.....	89
<b>Figura 5.18</b> - Pastilha de (Th,5%U)O <sub>2</sub> - Microestrutura mais adequada, com porosidade aberta mais reduzida, que se obtém com microesfera possuindo baixa densidade.....	91
<b>Figura 5.19</b> - Influência da espessura da camada na bandeja de calcinação nas propriedades das microesferas e consequência no comportamento na peletização.....	92
<b>Figura 5.20</b> - Variação da densidade aparente ao longo da camada de microesferas na bandeja de calcinação.....	93
<b>Figura 5.21</b> - Distribuição de poros não-uniforme de uma pastilha de (Th,5%U)O <sub>2</sub> fabricada com microesferas calcinadas em bandeja.....	94
<b>Figura 5.22</b> - Distribuição de poros uniforme de uma pastilha de (Th,5%U)O <sub>2</sub> fabricada com microesferas calcinadas em câmara rotativa.....	94

<b>Figura 5.23</b> - Aumento da diferença entre a densidade teórica e a densidade da pastilha sinterizada com o aumento da densidade da microesfera.....	96
<b>Figura 5.24</b> - Comparação entre os valores calculados para a densidade sinterizada com a equação (5.20) e os valores experimentais.....	98
<b>Figura 5.25</b> - Família de curvas de densidade sinterizada em função da densidade aparente das microesferas.....	99
<b>Figura 5.26</b> - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente das microesferas para pressão de compactação de 400 MPa.....	100
<b>Figura 5.27</b> - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente das microesferas para pressão de compactação de 500 MPa.....	100
<b>Figura 5.28</b> - Aumento da pressão ótima de compactação com o aumento da densidade aparente das microesferas.....	101
<b>Figura 5.29</b> - Valores de densidade sinterizada que seriam obtidos prensando-se as bateladas com valores calculados para a pressão ótima de compactação.....	102
<b>Figura 5.30</b> - Comparação entre os valores calculados com a equação (5.22) e os valores experimentais da pressão ótima de compactação - $P_{co}$ .....	103
<b>Figura 5.31</b> - Curvas típicas de densidade sinterizada em função da pressão de compactação.....	103
<b>Figura 5.32</b> - Microestrutura de pastilha de $(Th,5\%U)O_2$ fabricada com microesferas possuindo elevada superfície específica ( $S_g = 52,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ).....	106
<b>Figura 5.33</b> - Microestrutura de pastilha de $(Th,5\%U)O_2$ fabricada com microesferas possuindo elevada superfície específica ( $S_g = 42,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ).....	107
<b>Figura 5.34</b> - Microestruturas otimizadas de pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	108
<b>Figura 5.35</b> - Evolução da otimização da porosidade de pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ com a diminuição da densidade da microesfera.....	110
<b>Figura 5.36</b> - Resistência à fratura versus densidade aparente das microesferas.....	111
<b>Figura 5.37</b> - Influência da superfície específica sobre $\Delta P_{co}$ .....	112
<b>Figura 5.38</b> - Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ possuindo todas elas densidade sinterizada dentro da faixa especificada, porém apresentando estruturas de poros acentuadamente diferentes em função das propriedades das microesferas, densidade e superfície específica.....	114



<b>Figura 5.39</b> - Influência da superfície específica sobre a redução de volume correspondente à pressão ótima de compactação.....	115
<b>Figura 5.40</b> - Família de superfícies correspondentes a equação (5.31).....	116
<b>Figura 5.41</b> - Superfície correspondente a equação (5.29).....	117
<b>Figura 5.42</b> - Valores de densidade sinterizada que seriam obtidos prensando-se as bateladas com valores calculados com a equação (5.29) para a pressão ótima de compactação.....	120
<b>Figura 5.43</b> - Comparação entre os valores de densidade sinterizada calculados com a equação (5.31) e os valores experimentais.....	121
<b>Figura 5.44</b> - Diminuição dos teores residuais de carbono com o aumento da temperatura de calcinação.....	122
<b>Figura 5.45</b> - Diminuição dos teores residuais de enxofre com o aumento da temperatura de calcinação.....	122
<b>Figura 5.46</b> - Teores residuais de enxofre versus superfície específica das microesferas.....	123
<b>Figura 5.47</b> - Diminuição da porosidade aberta das pastilhas em %V com a diminuição da superfície específica das microesferas.....	123
<b>Figura 5.48</b> - Diminuição da porosidade aberta das pastilhas em %P com a diminuição da superfície específica das microesferas.....	124
<b>Figura 5.49</b> - Diminuição da densidade da microesfera com o aumento do teor de fuligem.....	125
<b>Figura 5.50</b> - Discreto aumento da superfície específica com o aumento do teor de fuligem.....	125
<b>Figura 5.51</b> - Diminuição da pressão ótima de compactação com o aumento do teor de fuligem.....	126
<b>Figura 5.52</b> - Diminuição da pressão ótima de compactação com a diminuição da densidade das microesferas causada pelo aumento do teor de fuligem.....	126
<b>Figura 5.53</b> - Comparação entre as distribuições de tamanhos de poros de pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ fabricadas com microesferas produzidas com e sem adição de formador de poros e a distribuição em pastilha de $UO_2$ fabricada com pó produzido pelo processo AUC.....	127

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Matriz de interrelações entre características da pastilha e fenômenos que ocorrem no reator.....	29
<b>Tabela 2.2</b> - Critérios de projeto para o combustível de (Th,U)O <sub>2</sub> para aplicação PWR.....	32
<b>Tabela 2.3</b> - Controle da qualidade da pureza química de pastilhas de (Th,U)O <sub>2</sub> .....	35
<b>Tabela 5.1</b> - Resultado do ajuste da equação 5.17.....	97
<b>Tabela 5.2</b> - Dados das bateladas utilizadas no modelo.....	118
<b>Tabela A.1</b> - Microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> - Dados de caracterização e de tratamentos térmicos. Teor de fuligem formadora de poros: 30 g/l.....	140
<b>Tabela A.2</b> - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem formadora de poros e calcinadas em bandejas a temperaturas na faixa de 650 a 850°C.....	141
<b>Tabela A.3</b> - Dados de caracterização de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem flammruß-101 e calcinadas a 850°C/3h sob diferentes espessuras de camada na bandeja de calcinação.....	146
<b>Tabela A.4</b> - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem flammruß-101 e calcinadas a 850°C/3h sob diferentes espessuras de camada na bandeja de calcinação.....	147
<b>Tabela A.5</b> - Dados de bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com teor de fuligem flammruß-101 de 30 g/l e calcinadas em bandeja a 850°C/3h com espessura de camada de 2,7 mm.....	153
<b>Tabela A.6</b> - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem flammruß-101 e calcinadas em bandeja a 850°C/3h com espessura de camada de 2,7 mm.....	154
<b>Tabela A.7</b> - Dados de bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de fuligem flammruß-101 e calcinadas em bandejas a temperaturas na faixa de 850 a 1.000°C.....	156
<b>Tabela A.8</b> - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O <sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de fuligem flammruß-101 e calcinadas a temperaturas na faixa de 850 a 1.000°C.....	158

<b>Tabela A.9</b> - Dados de microesferas de $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ produzidas com teores crescentes de fuligem flammruß-101 e calcinadas a $950^\circ\text{C}/2\text{h}$ em câmara rotativa.....	162
<b>Tabela A.10</b> - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ produzidas com teores crescentes de fuligem flammruß-101 e calcinadas a $950^\circ\text{C}/2\text{h}$ em câmara rotativa.....	163

## Abreviaturas e Definições

Porosidade Fechada - Porosidade da pastilha que não está em contato com o exterior.

Porosidade Aberta - Porosidade da pastilha que está em contato com o exterior.

Porosidade Grossa - Porosidade formada por poros com tamanho maior que 10  $\mu\text{m}$ .

Porosidade Fina - Porosidade formada por poros com tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$ .

RF - Resistência à fratura da microesfera em newton/microesfera expressa pela carga de ruptura em ensaio de compressão realizado em uma microesfera isoladamente.

$\rho_a$  - Densidade aparente de uma batelada de microesferas em  $\text{g/cm}^3$ . Razão entre a massa de uma amostra e o volume ocupado pela mesma em uma pipeta graduada.

$S_g$  - Superfície específica das microesferas em  $\text{m}^2/\text{g}$  medida através do método BET.

$\rho_v$  - Densidade a verde em  $\text{g/cm}^3$ . Densidade da pastilha no estado prensado.

$\rho'_v$  - Densidade a verde normalizada em  $\text{g/cm}^3$ .

$\rho_s$  - Densidade Sinterizada em  $\text{g/cm}^3$ . Densidade da pastilha no estado sinterizado.

%V - Porosidade aberta da pastilha sinterizada em % do volume da pastilha.

%P - Porosidade aberta da pastilha sinterizada em % da porosidade total da pastilha.

$\rho_{th}$  - Densidade teórica do material da pastilha em  $\text{g/cm}^3$ .

%DT - Densidade da pastilha expressa em percentagem da densidade teórica.

$P_c$  - Pressão de compactação em MPa.

$P_{co}$  - Pressão Ótima de compactação em MPa. Pressão de compactação a ser aplicada para se obter pastilhas com a densidade sinterizada especificada para o combustível.

$m_v$  - massa da pastilha a verde em gramas.

$h_v$  - altura da pastilha a verde em cm.

$d_v$  - diâmetro da pastilha a verde em cm.

$V_a$  - volume em  $\text{cm}^3$  ocupado pelas microesferas antes da prensagem.

$V_v$  - volume em  $\text{cm}^3$  ocupado pelas microesferas após a prensagem, ou seja, volume da pastilha a verde.

$V_a/V_v$  - Redução de volume ocorrida na prensagem.

$(V_a / V_v)_o$  - Redução de volume ocorrida na prensagem correspondente à pressão ótima de compactação.

Observação: emprega-se aqui a expressão densidade do material para a sua massa específica.

## 1 - INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior (FERREIRA, 1982), que constituiu pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, desenvolveu-se processos, equipamentos e métodos para fabricação e caracterização de pastilhas combustíveis (FERREIRA, 1979-1995), e deu-se início ao estudo do comportamento de microesferas combustíveis de óxido misto de tório e urânio em ensaios de compressão e de peletização. Absorveu-se e transferiu-se Tecnologia Alemã de Fabricação e Caracterização de Pastilhas Combustíveis (FERREIRA, 1980), bem como de Processamento Sol-Gel para Produção de Microesferas (FERREIRA, 1980; FERREIRA, 1982). Desenvolveu-se também métodos e equipamentos para a fabricação e caracterização das microesferas produzidas por este processo sol-gel, e destinadas a serem peletizadas, ou seja, transformadas em pastilhas combustíveis através de prensagem e sinterização, fabricando-as com tamanho pequeno ( $\sim 0,3$  mm), e prensando-as da mesma forma que se faz com o pó de dióxido de urânio. Isto para se utilizar tório em reatores a água pressurizada, substituindo no seu elemento combustível as pastilhas de dióxido de urânio normalmente utilizadas, por pastilhas de tório misto com urânio, para obter transmutação do tório em urânio 233. Isto é, consumir material fissil ( $U-235$ ) retirado da natureza, mas produzir artificialmente no reator este isótopo 233 do urânio que também é fissil, levando a um melhor aproveitamento das reservas de combustíveis nucleares, e viabilizando o aproveitamento nuclear das imensas reservas de tório do país (FERREIRA & DÖRR, 1980; FERREIRA, 1980; FERREIRA, MIRANDA, REIS et al., 1990; SANTOS, AVELAR, PALMIERI et al., 1986; CARDOSO, FERRAZ, LAMEIRAS et al., 1986; FERREIRA, MIRANDA, REIS et al., 1990; PEEHS, DÖRR, HROVAT et al., 1985; CARDOSO, FERREIRA, FERRAZ et al., 1984; CARDOSO, FERRAZ, LAMEIRAS et al., 1985; FERREIRA, SANTOS, FERRAZ et al., 1989; FERREIRA, 1984; FERREIRA, 1985; FERREIRA, MIRANDA & ASSIS, 1986; FERREIRA & MIRANDA, 1988; ASSIS, FERRAZ, FERREIRA et al., 1987; FERREIRA & MIRANDA, 1986; KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN, 1988).

Procurou-se criar um modelo qualitativo que, a partir da observação de uma microesfera sendo submetida isoladamente a um ensaio de compressão com cargas iguais e diametralmente opostas, e medição da carga de fratura, descrevesse e esclarecesse o

comportamento na peletização, em relação às microestruturas e às densidades obtidas nas pastilhas nos ensaios de peletização, quando, em conjunto e aos milhares, são prensadas uniaxialmente por punções em matriz de compactação cilíndrica, e então sinterizadas em hidrogênio a 1.700°C por 2 horas.

Procurou-se também obter uma expressão matemática para a **Densidade da Pastilha Sinterizada** -  $\rho_s$ , ou seja, do produto acabado, em função das propriedades da matéria prima, **Resistência à Fratura** -  $RF$ , **Densidade** -  $\rho_M$  e **Superfície Específica** -  $S_g$  das microesferas, e da **Pressão de Compactação** -  $P_c$  utilizada, isto é, uma expressão para a função:

$$\rho_s = \rho_s (RF, \rho_M, S_g, P_c) \quad (1.1)$$

As conclusões a que se chegou naquele trabalho foram mais qualitativas do que quantitativas. Identificou-se duas classes distintas de comportamento. A 1ª correspondendo a microesferas fabricadas sem adição de formador de poros, e a 2ª correspondendo a microesferas fabricadas com adição de fuligem formadora de poros à mistura de soluções de nitrato de tório e de nitrato de urânio utilizadas na sua fabricação (Como formador de poros utilizou-se principalmente a fuligem Flammruß-101 fabricada pela firma Degussa ).

As da 1ª classe apresentaram nos ensaios de compressão, um comportamento do tipo vítreo, estilhaçante, com fragmentação, ou múltipla e progressiva (Figura 1.1), ou instantânea (Figura 1.2), acarretando devido a isto, nos ensaios de peletização, microestruturas inadequadas nas pastilhas (Figura 1.3), com a presença de quantidade apreciável de indesejável porosidade grossa, formada pelos múltiplos fragmentos gerados, e que não se fecham na sinterização, e a presença de inúmeras microesferas que não são trituradas. E com isto possuindo elevada porosidade aberta, o que é também inaceitável pois acarretaria maior liberação de gás de fissão durante a irradiação. Enfim, pastilhas totalmente fora da especificação do combustível de  $(Th, 5\% U)O_2$ , que exige para que seja um combustível estável, que o mesmo possua uma distribuição espacial homogênea de poros, monomodal, com o pico da distribuição situado entre 1 e 5  $\mu m$ , e que pelo menos

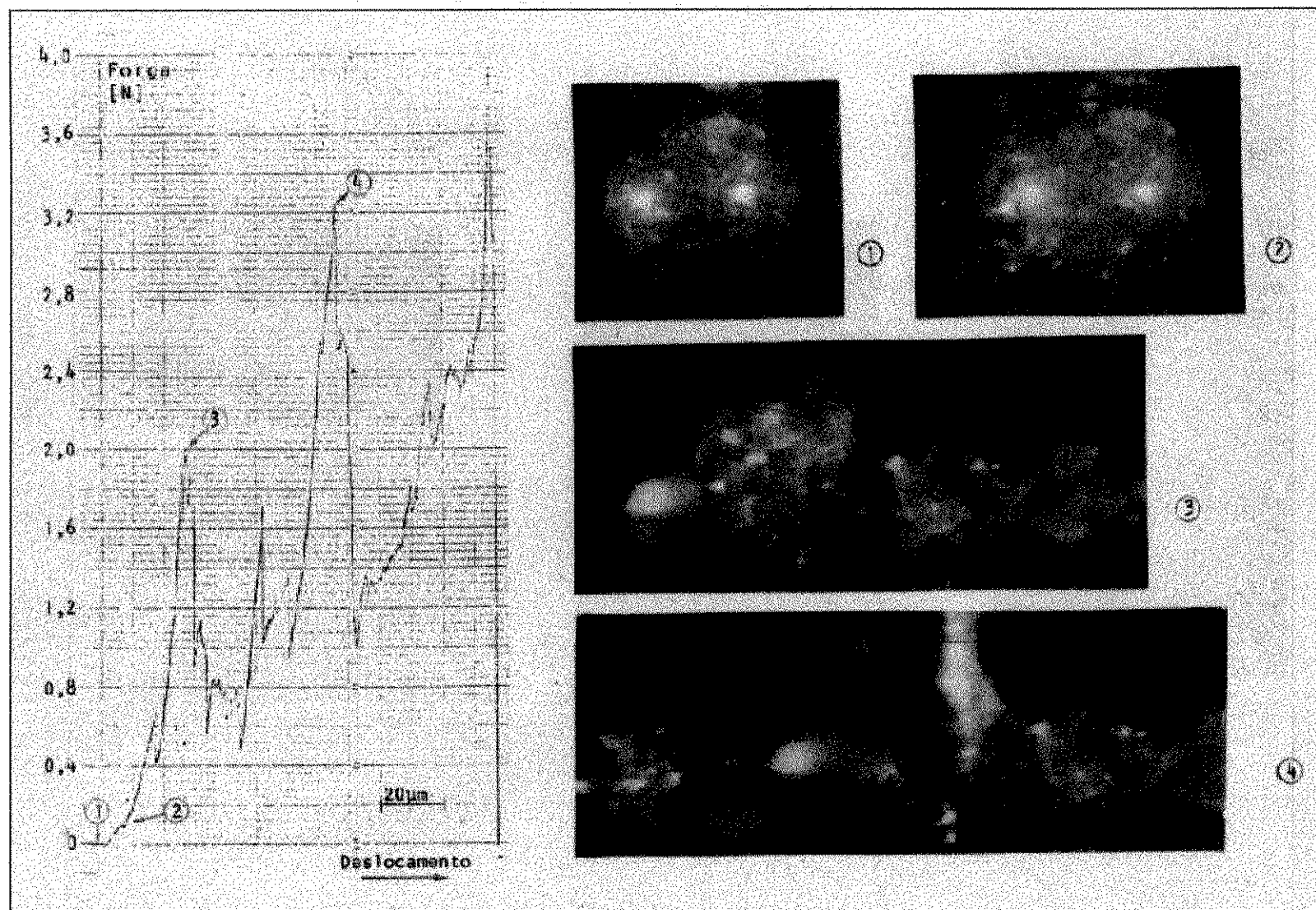


Figura 1.1 - 1ª Classe - 1º Tipo de comportamento - Registro típico e sequência de fotografias correspondentes.



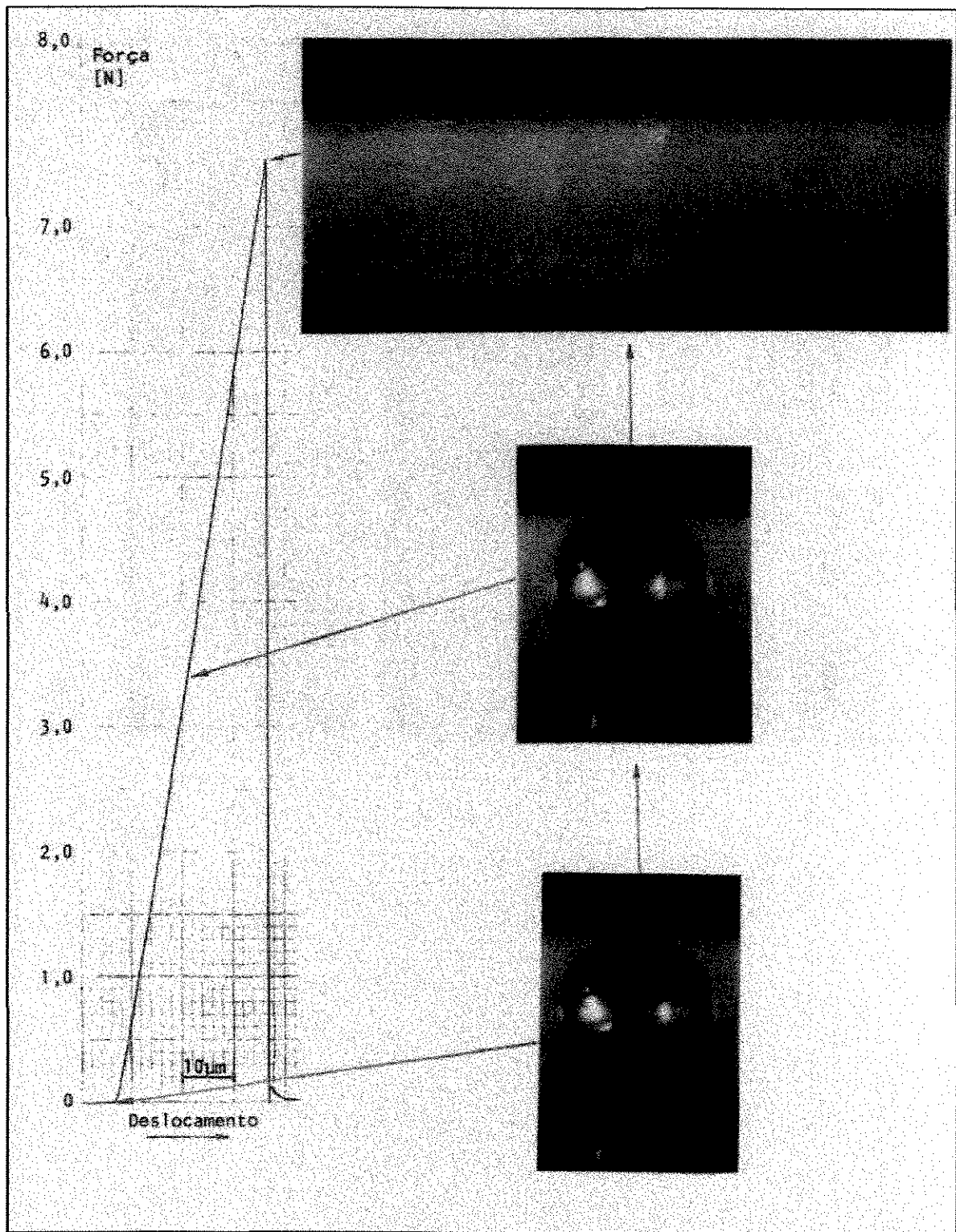


Figura 1.2 - 1ª Classe - 2º Tipo de comportamento - Registro típico e seqüência de fotografias correspondentes.

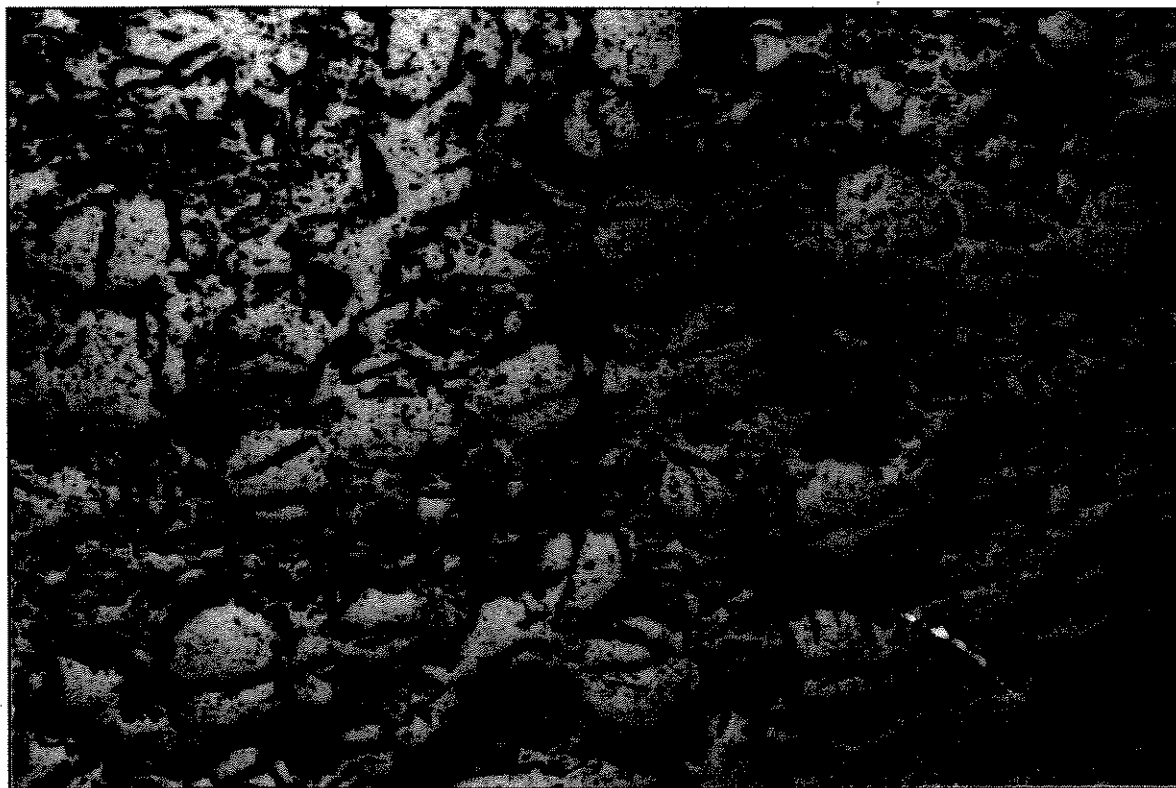


Figura 1.3 - Microestrutura tipo "Amora".

80% dos diâmetros dos poros sejam menores que  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Exige também que possua uma densidade de  $9,50\text{ g/cm}^3$ , correspondente a 95% da sua densidade teórica de  $10,05\text{ g/cm}^3$ . Isto é necessário para que a conseqüente porosidade existente forneça uma componente de densificação na pastilha durante a irradiação para compensar o inchamento causado pelo maior volume que os produtos de fissão ocupam na rede cristalina da pastilha em relação ao volume do átomo de urânio fissionado que os originou.

As da 2ª classe, por outro lado, apresentaram, devido a porosidade induzida pela adição de fuligem, um comportamento bem diferente nos ensaios de compressão, sem ocorrência de fragmentação instantânea em múltiplos fragmentos (Figura 1.4), acarretando um comportamento bem melhor nos ensaios de peletização, com obtenção de microestruturas já bem mais satisfatórias nas pastilhas (Figura 1.5), porosidade aberta bem mais reduzida (Figura 1.6), e necessidade de menores pressões de compactação para se atingir a densidade sinterizada desejada, especificada para o combustível (Figura 1.7).

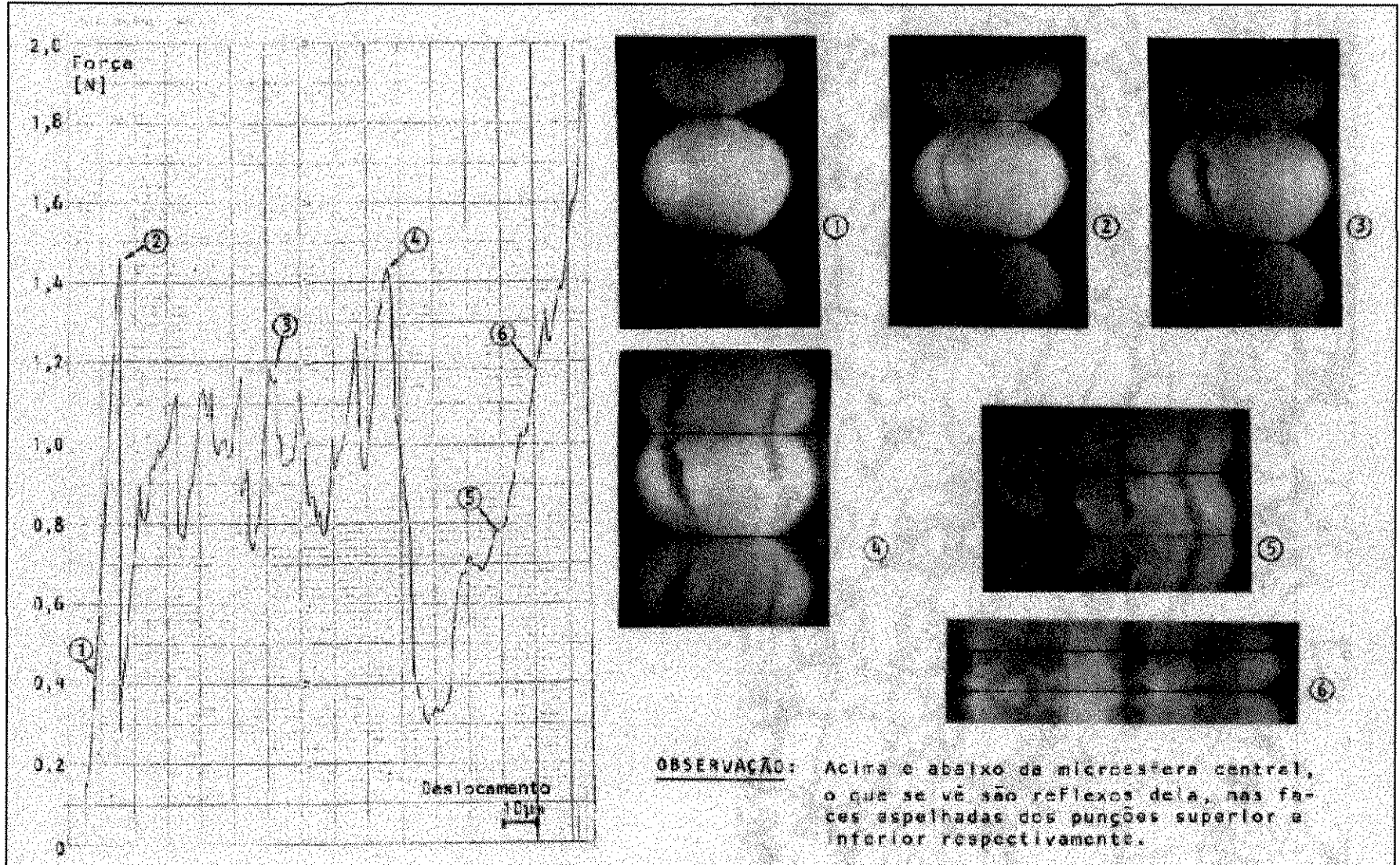


Figura 1.4 - 2ª Classe de comportamento - Registro típico e sequência de fotografias correspondentes.

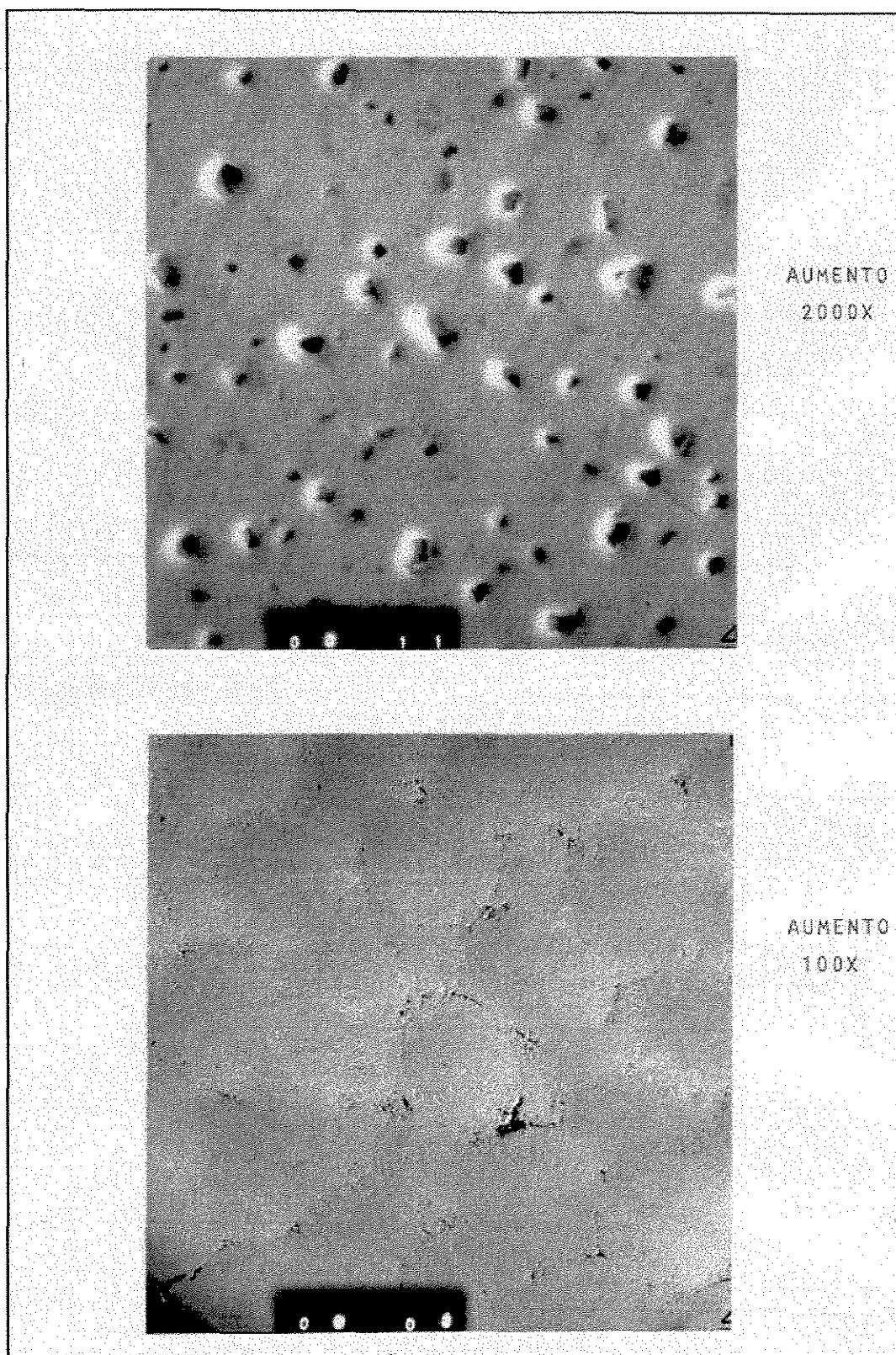


Figura 1.5 - Microestrutura de pastilha fabricada com microesferas da 2ª Classe.

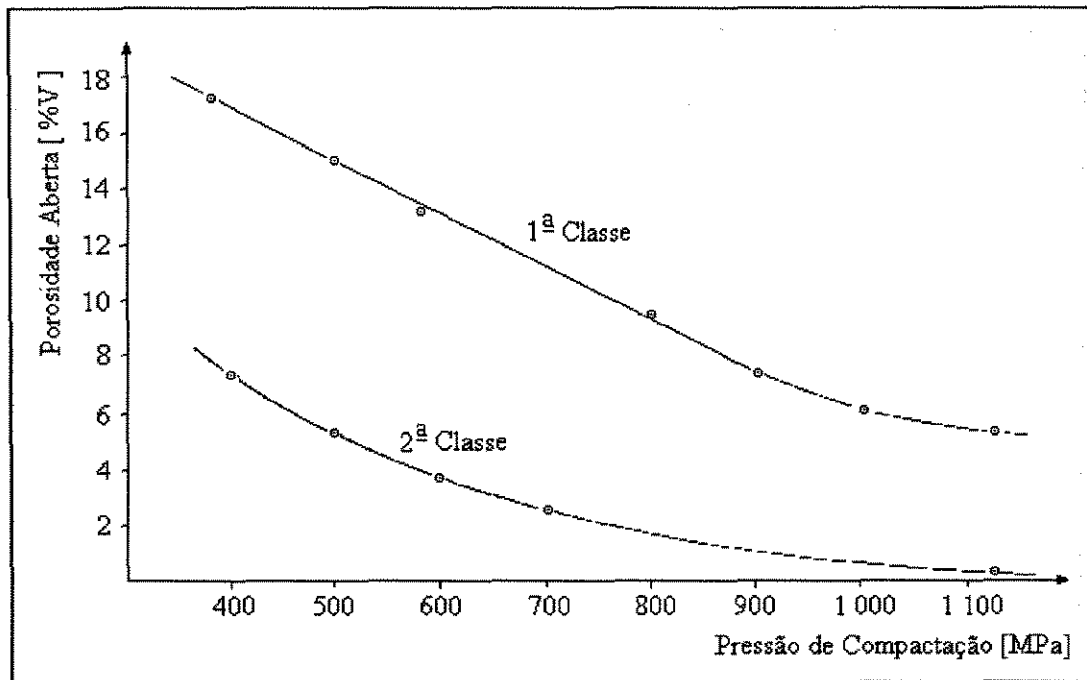


Figura 1.6 - Curvas de diminuição da porosidade aberta com o aumento da pressão de compactação.

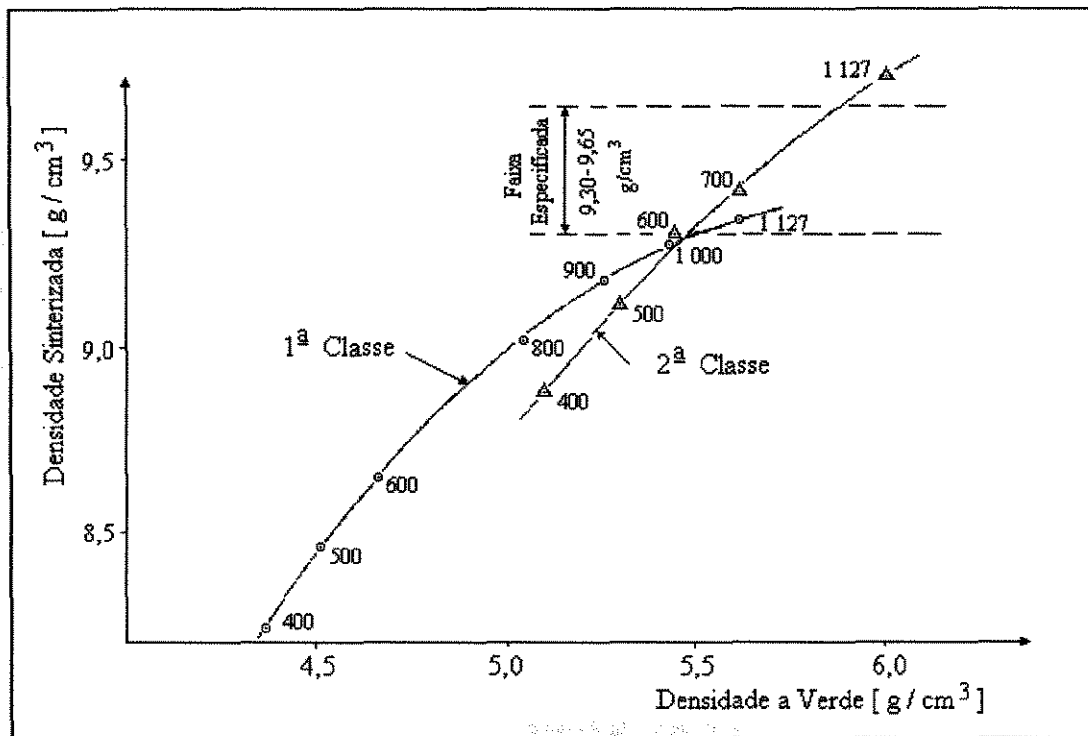


Figura 1.7 - Curvas características de sinterização de bateladas da 1ª e da 2ª Classe. Os números ao lado dos pontos se referem às pressões de compactação correspondentes.

Porém, ainda assim uma microestrutura do tipo "Amora", necessitando otimização até a obtenção de um completo fechamento dos espaços vazios entre as microesferas de modo a se ter porosidade aberta mais reduzida. Este completo fechamento tem que ser obtido já na prensagem (pois na sinterização isto não ocorre), e de uma forma que não acarrete uma ultrapassagem da faixa especificada para a densidade da pastilha sinterizada.

## 1.1 - Objetivos

Dando continuidade às investigações com microesferas da 2ª classe, inúmeras bateladas de microesferas foram produzidas subsequente ao trabalho de mestrado, todas com formadores de poros, mas sob variados parâmetros de fabricação, especialmente os da etapa de calcinação, obtendo-se bateladas com variados valores de resistência à fratura, densidade e superfície específica.

A análise dos dados obtidos nos ensaios levaram então a perceber a possibilidade de se elaborar um modelo, não só qualitativo, mas também quantitativo, isto é, obter uma expressão matemática para a função (1.1), que descrevesse o comportamento destas microesferas na peletização, e demonstrasse as seguintes observações:

- 1-Quanto menor a densidade da microesfera, maior será a densidade da pastilha sinterizada. Melhor será a sua microestrutura, ou seja, haverá menor presença de indesejável porosidade grossa, causada por um fechamento incompleto dos espaços vazios entre as microesferas, sendo este mecanismo regido pelo aumento da resistência à fratura da microesfera com o aumento da sua densidade.
- 2-Quanto menor a superfície específica da microesfera, melhor será a microestrutura da pastilha, com desaparecimento progressivo da porosidade grossa com a diminuição da superfície específica, até o seu total desaparecimento, correspondendo isto à otimização final da microestrutura do combustível. Em outras palavras, para que a especificação do combustível seja cumprida, é necessário se ter

microesferas que apresentem simultaneamente baixa densidade e baixa superfície específica.

3-É possível, a partir apenas da densidade e da superfície específica da matéria prima, saber com antecedência a densidade que a pastilha irá possuir após a sua sinterização, para cada pressão de compactação utilizada. É possível também calcular, com suficiente precisão para se cumprir a especificação, a Pressão Ótima de Compactação-Pco a ser empregada em cada batelada, para que as pastilhas atinjam todas o valor nominal especificado para o combustível (95% DT ), sem necessidade de um pré-teste de peletização para levantamento das curvas características do material.

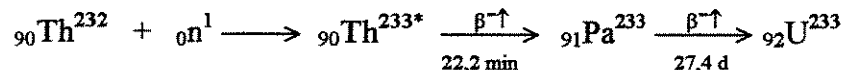
Em suma, procurou-se obter um modelo que descrevesse os mecanismos que regem o comportamento de microesferas de  $(Th, 5\%U)O_2$  na peletização, embasado nas suas propriedades, que demonstrasse a maneira adequada de se otimizar a microestrutura desse novo combustível, e que pudesse vir a ser também de utilidade para as pesquisas com outros tipos de microesferas ( $UO_2$  ,  $(Th, Pu)O_2$  ,  $(U, Gd)O_2$  ,  $(Th, Ce)O_2$  , bem como outros materiais nucleares e não nucleares).

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Combustíveis Nucleares

As reservas mundiais de  $U^{235}$  provavelmente não são suficientes para suprir a demanda de combustíveis nucleares prevista para o futuro. De fato, se a energia nuclear for baseada somente na fissão de  $U^{235}$ , a era da energia nuclear deverá ser relativamente curta, durando provavelmente menos que um século. Felizmente é possível produzir certos isótopos fisséis a partir de abundantes materiais não fisséis, em um processo que é conhecido como *conversão*, e isto assegura ao mundo fontes de energia nuclear virtualmente ilimitadas (LAMARSH, 1975).

Os dois isótopos *fisséis* mais importantes produzidos através da conversão são  $U^{233}$  e  $Pu^{239}$ . O  $U^{233}$  é obtido a partir do tório através de absorção de neutrons. A reação envolvida é a seguinte:

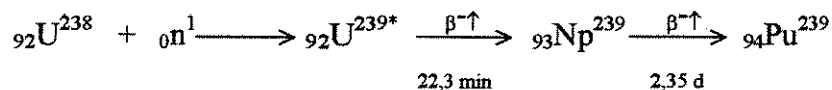


O isótopo intermediário  $\text{Pa}^{233}$  é chamado Protactínio 233. Como resultado desta reação o isótopo não fissil  $\text{Th}^{232}$  é convertido em  $U^{233}$  fissil. Isótopos tais como o  $\text{Th}^{232}$  que não são por si próprios fisséis, mas a partir dos quais isótopos fisséis podem ser produzidos são ditos serem *férteis*.

É uma matéria relativamente simples provocar a reação acima. O tório que ocorre na natureza é inteiramente  $\text{Th}^{232}$ . Assim, é meramente necessário introduzir tório de alguma forma em um reator crítico onde o mesmo fique exposto a neutrons. Após um tempo adequado de irradiação, quando então  $U^{233}$  foi produzido ao nível desejado, o tório é retirado do reator e o  $U^{233}$  é extraído do tório. Isto pode ser feito por meios químicos, pois o urânio e o tório são dois elementos químicos inteiramente diferentes. Atualmente entretanto, comparativamente pouco  $U^{233}$  tem sido produzido a partir do tório, pois não há praticamente nenhuma demanda ainda para o  $U^{233}$  como combustível para reatores. Apesar disso, o tório continua sendo uma importante fonte potencial de combustível nuclear.

O  $Pu^{239}$  é obtido através de uma reação similar:





O isótopo fértil neste caso é o  $\text{U}^{238}$  e o isótopo intermediário  $\text{Np}^{239}$  é o Netúnio 239. Para realizar na prática estas reações o  $\text{U}^{238}$  tem que ser irradiado em um reator. Isto, entretanto, ocorre automaticamente na maioria dos reatores de potência. A maioria dos reatores de potência atuais são alimentados com urânio, o qual é, ou natural em alguns reatores (0,72%  $\text{U}^{235}$  /99,28%  $\text{U}^{238}$ ), ou na maioria dos reatores atuais apenas levemente enriquecido em  $\text{U}^{235}$  (2 a 4% em peso de  $\text{U}^{235}$ ). Praticamente todo o combustível nesses reatores é portanto  $\text{U}^{238}$ , e a sua conversão em  $\text{Pu}^{239}$  ocorre como algo de se esperar durante a operação desses reatores. O plutônio é extraído após o combustível ser removido do reator. Como no caso do tório e do  $\text{U}^{233}$ , isto pode ser feito quimicamente porque o urânio e o plutônio são também quimicamente diferentes.

## 2.2 - Conversão e Regeneração

O processo de conversão é descrito quantitativamente em termos do parâmetro  $C$  que é chamado *taxa de conversão* ou algumas vezes de *taxa de regeneração*. É definido como sendo o número médio de átomos fisséis produzidos no reator por átomo fissil consumido. Assim, quando  $N$  átomos de combustível são consumidos,  $NC$  átomos de material fértil são convertidos em novos átomos fisséis. Entretanto, se o novo átomo fissil produzido é o mesmo isótopo que alimenta o reator, os novos átomos podem mais tarde ser consumidos para converter  $NC \times C = NC^2$  átomos de material fértil; estes podem ser consumidos para converter  $NC^3$  átomos férteis, e assim por diante. Neste caminho, é fácil ver que o consumo de  $N$  átomos combustíveis resulta em uma conversão de um total de

$$NC + NC^2 + NC^3 + \dots = \frac{NC}{1 - C} \quad (2.1)$$

átomos férteis, desde que  $C$  seja menor que 1. Quando  $C=1$ , uma quantidade infinita de material fértil pode ser convertida partindo com uma dada quantidade de combustível.

A situação mais importante ocorre quando  $C$  é maior que 1. Neste caso, mais de

um átomo fissil é produzido para cada átomo fissil consumido, em um processo chamado *regeneração*. Reatores que sejam projetados de modo que ocorra regeneração são chamados *reatores regeneradores*, ou simplesmente *regeneradores* (breeders). Reatores que convertem mas não regeneram são chamados *conversores*, e reatores que nem regeneram nem convertem são chamados *queimadores*. Regeneradores são sistemas notáveis, que em adição ao fornecimento de potência através da energia liberada na fissão, produzem de fato mais combustível fissil do que consomem.

A quantidade de neutrons produzidos por neutron absorvido por um núcleo fissil -  $\eta$  tem que ser maior que 1 para conversão ocorrer, e maior que 2 para regenerar, porque em qualquer reator pelo menos 1 neutron tem que ser absorvido no combustível para manter a autosustentação da reação em cadeia, e ao mesmo tempo, se o reator é para regenerar, mais que 1 neutron tem que ser absorvido no material fértil para produzir um novo isótopo fissil. Como alguns neutrons são inevitavelmente perdidos por fugas ou absorvidos por elementos estruturais do núcleo, a quantidade de neutrons produzidos por neutron absorvido por um núcleo fissil -  $\eta$  tem que ser na verdade, substancialmente maior que 2.

Como  $\eta$  é de cerca de 2,29 para o  $U^{233}$  na faixa de energia de neutrons térmicos (0,025 eV), que é suficientemente acima de 2 para tornar possível a regeneração, é possível que um reator, no qual a maioria das fissões são induzidas por neutrons térmicos, isto é, um *reator térmico*, possa regenerar se for alimentado com  $U^{233}$ . Em contraste, os valores de  $\eta$  para neutrons térmicos do  $U^{235}$  e o  $Pu^{239}$  não são suficientemente maiores que 2 para permitir regeneração. Porém, na faixa de alta energia, acima de 100 keV os valores de  $\eta$  se eleva a valores substancialmente acima de 2 para todos os três isótopos. Portanto é possível regenerar com todos esses combustíveis, desde que o reator seja projetado de tal forma que a maioria das fissões sejam induzidas por neutrons com energias suficientemente elevadas. Reatores deste tipo, que obviamente não usam moderador de neutrons, são chamados de *reatores rápidos*, e desde que são normalmente projetados para regenerar, *reator rápido regenerador*.

Vê-se assim a enorme importância da utilização dos materiais férteis Tório 232 e Urânio 238 para obter conversão ou regeneração, assegurando quantidades virtualmente ilimitadas de materiais físeis para suprir as necessidades energéticas futuras da humanidade (LAMARSH, 1975).

## 2.3 - Utilização de Tório em Reatores a Água Pressurizada

A maioria das centrais nucleares existentes utiliza o reator a água leve pressurizada (PWR-Pressurized Water Reactor), como fonte de energia para produção de vapor necessário ao acionamento do conjunto turbina e gerador elétrico. Nesses reatores utiliza-se como combustível pastilhas cerâmicas de *dióxido de urânio* -  $\text{UO}_2$  levemente enriquecido, sinterizadas e encapsuladas em *tubos de revestimento* de uma liga de zircônio, o Zircaloy (outro material também usado é o aço inoxidável). As pastilhas são obtidas através de técnicas de metalurgia do pó, prensando-se o pó de  $\text{UO}_2$  em uma matriz cilíndrica, e sinterizando-se a altas temperaturas e em atmosfera redutora de hidrogênio, as pastilhas assim obtidas. O encapsulamento é feito através de soldagem especial a arco elétrico com eletrodo de tungstênio sob atmosfera de gás inerte (conhecida como soldagem TIG-Tungsten Inert Gas). A soldagem é realizada em uma câmara especial que permite a realização de vácuo e enchimento com gás argônio, de modo a não ocorrer oxidação do zircaloy, a uma pressão levemente acima da atmosférica ( $\sim 1,2$  bar). Solda-se um tampão, também de zircaloy, em uma das extremidades do tubo (Figura 2.1), realiza-se o carregamento do mesmo com as pastilhas, uma mola e um tubo suporte (Figura 2.2), e solda-se então outro tampão na outra extremidade.

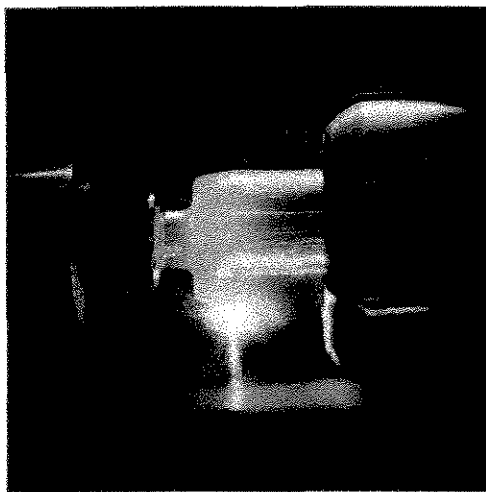


Figura 2.1 - Fabricação de varetas combustíveis.

Soldagem TIG de tampão  
em tubo de zircaloy.

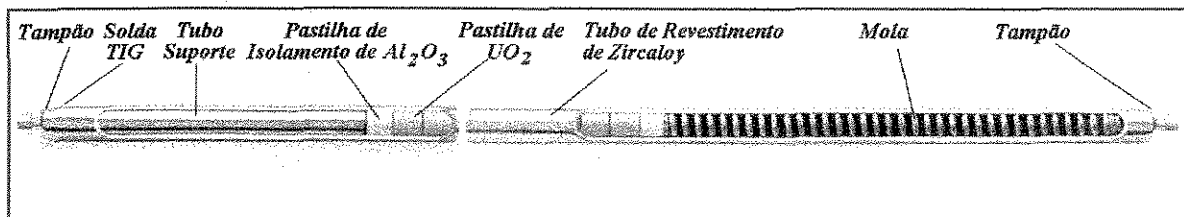


Figura 2.2 - Vareta combustível para reatores a água pressurizada.

Em uma outra câmara, de pressão mais elevada, é feita a pressurização com gás hélio e a selagem TIG de um furo existente para isto em um dos tampões. No caso, por exemplo, de fabricação no CDTN de varetas combustíveis para testes de irradiação, projetou-se a câmara mostrada no lado direito da Figura 2.3, e utilizou-se uma pressão absoluta de 21,5 bar (CARDOSO & FERREIRA, 1977). A finalidade desta pressão é, além de melhorar a condutividade térmica da folga diametral existente entre as pastilhas e o revestimento, contrabalançar parcialmente a elevada pressão externa no reator diminuindo-se assim as tensões a que o tubo é submetido.

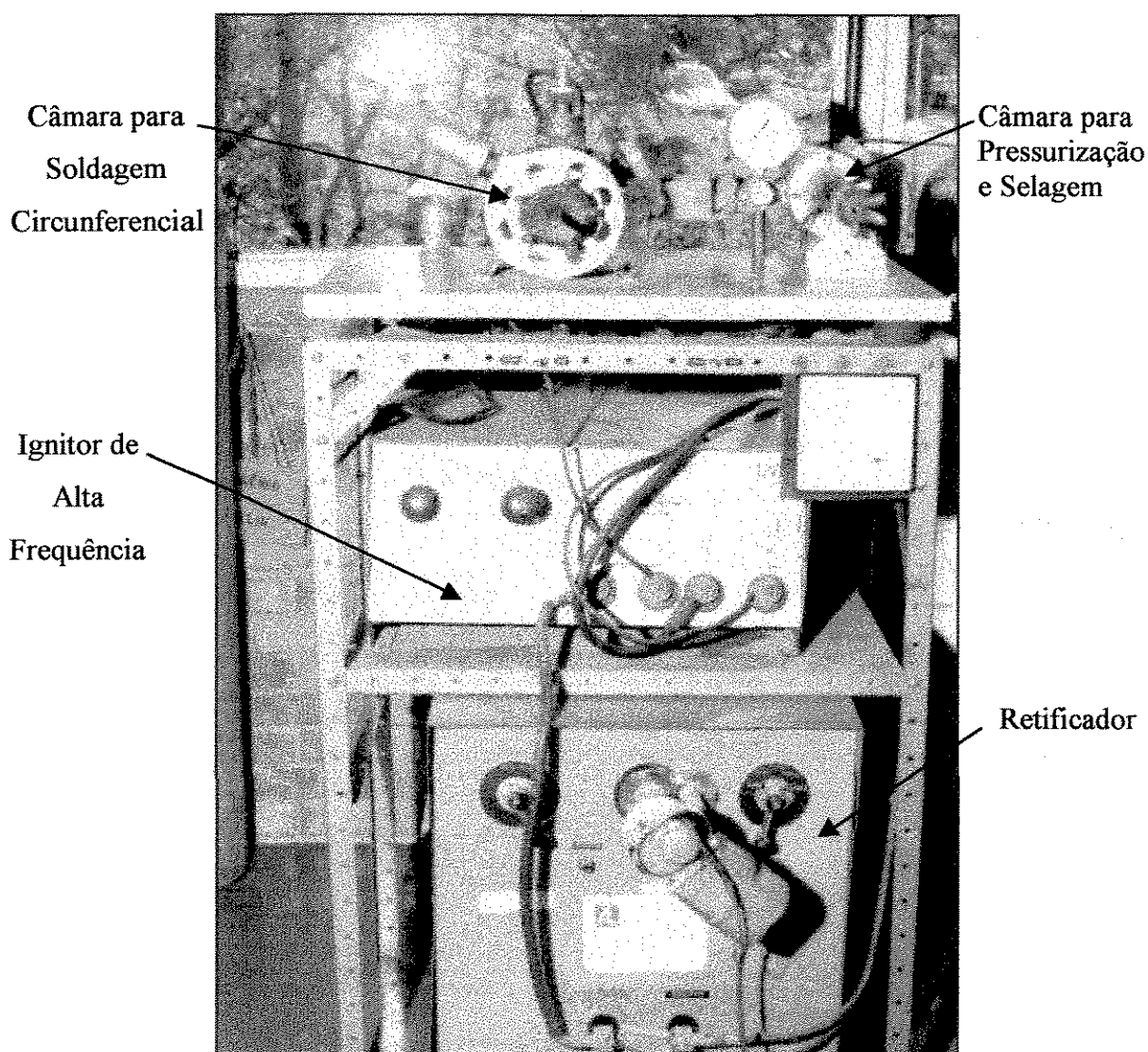


Figura 2.3 - Máquina para soldagem, pressurização e selagem de varetas combustíveis.

As chamadas *varetas combustíveis* assim fabricadas e reunidas em feixes juntamente com outros elementos estruturais tais como grades espaçadoras, tubos-guia das barras de controle, bocais ou peças terminais, inferior e superior, constituem o *elemento combustível* para reatores térmicos a água pressurizada (Figura 2.4).

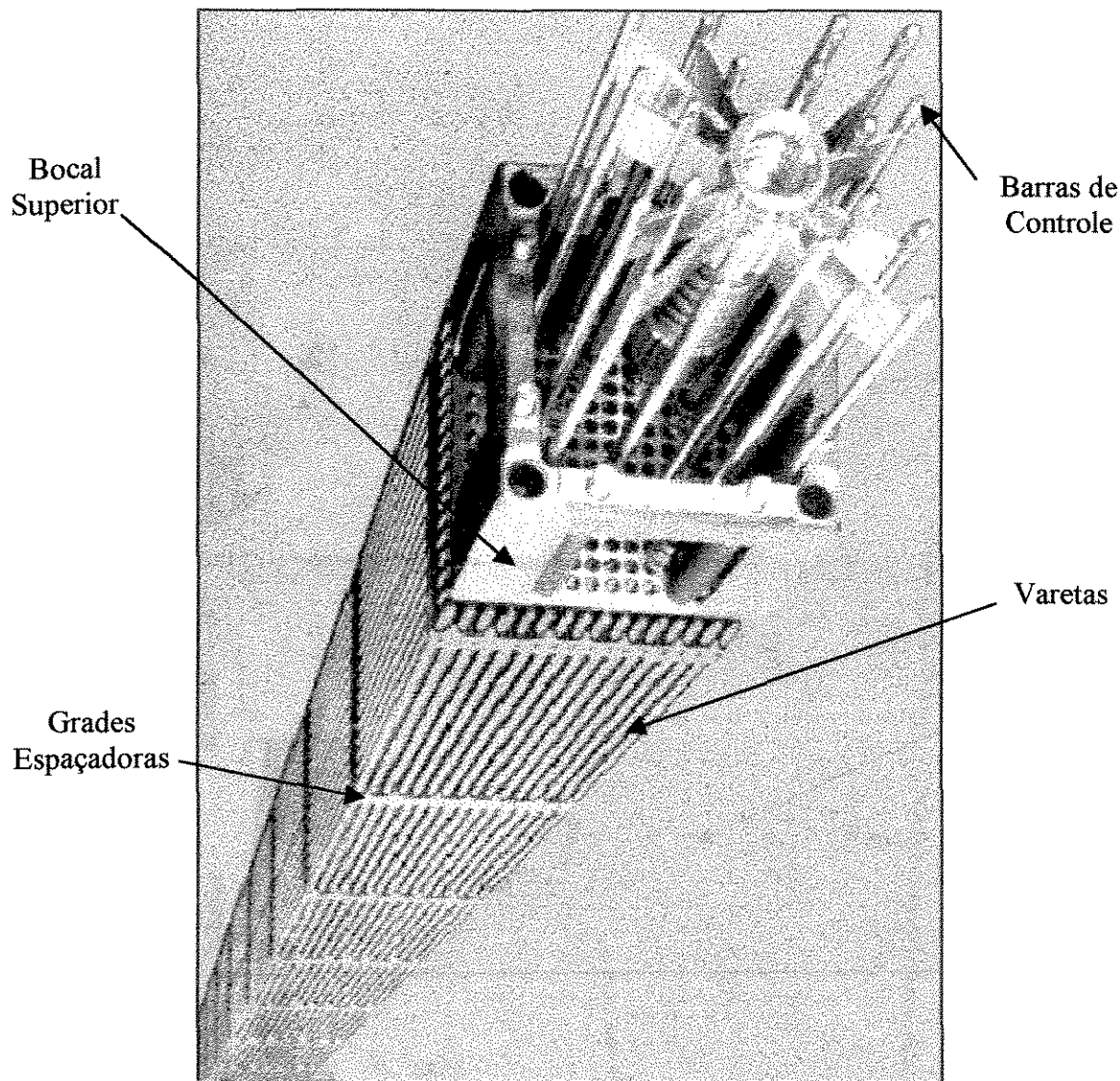


Figura 2.4 - Elemento combustível para reatores a água pressurizada.

Após a sua utilização no reator pode-se, através do seu reprocessamento, extrair o plutônio gerado a partir do  $U^{238}$ , e utiliza-lo para fabricar novos elementos combustíveis de óxido misto de urânio/plutônio, bem como de tório/plutônio. Em ambos os casos economiza-se urânio e trabalho separativo que mede a quantidade de energia gasta para enriquecer o urânio.

Diversos países, entres eles o Brasil e a Alemanha, realizaram pesquisas objetivando obter um novo combustível que possibilitasse a utilização do Tório neste tipo de reator. Ou seja, substituir as pastilhas de dióxido de urânio normalmente utilizadas por pastilhas de óxido misto de tório e urânio, ou de óxido misto de tório e plutônio, para obter conversão do tório em urânio 233 fissil. E de preferência sem necessidade de quaisquer modificações no projeto do elemento combustível e/ou no reator e seus sistemas de controle.

No programa de cooperação mútua entre o Brasil e Alemanha, chamado "Programa para Utilização do Tório em Reatores a Água Pressurizada" (KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN, 1988), foi desenvolvido um combustível de óxido misto de tório e urânio, prensando-se microesferas deste material em pastilhas e sinterizando-as da mesma forma que se faz com o pó de  $UO_2$ . Procurou-se unir duas tecnologias já dominadas. A de produção de pó e de pastilhas de  $UO_2$  para reatores a água leve (LWR-Light Water Reactors, ou seja, para Reatores a Água Pressurizada (PWR) e a Água Fervente BWR-Boiling Water Reactor), e a de produção de microesferas através de processamento Sol-Gel para fabricação de elementos combustíveis para reatores a alta temperatura refrigerados a gás (HTR-High Temperature Reactor) - (Figura 2.5). A combinação de ambas ofereceu a singular possibilidade de usar os equipamentos de fabricação e os programas da garantia da qualidade existentes para PWR e HTR comerciais.

Este programa foi realizado através de uma parceria entre o CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear de Belo Horizonte, o KFA - Kernforschungsanlage, que é o Centro de Pesquisas Nucleares de Jülich, o Centro de Pesquisas da KWU - Kraftwerk Union/Siemens em Erlangen, e a Firma Nukem/Hobeg em Hanau / Alemanha.

O programa foi motivado pelo fato, determinado em inúmeras atividades de pesquisa e desenvolvimento realizadas em diversos países nas últimas décadas (IAEA-TECDOC-412, 1987; GAMBIER & SCHAEFFER, 1987; JAPAN, 1984; SLESAREV et al., 1987; BALAKRISHNA et al., 1987), incluindo aquelas realizadas no Brasil e na Alemanha (KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN, 1984; BRITO & LEPECKI, 1967; BRITO et al., 1967), de que o uso de combustíveis com tório pode melhorar a utilização de reservas em reatores térmicos, comparado com o combustível convencional baseado no urânio. A sua utilização contribui notavelmente para a extensão

das reservas de combustíveis nucleares, e a combinação dos ciclos do urânio / plutônio com o ciclo do tório assegura suprimento de combustível a longo prazo, torna a produção de energia nuclear mais flexível e permite o regime de auto-sustentação ser realizado no futuro.

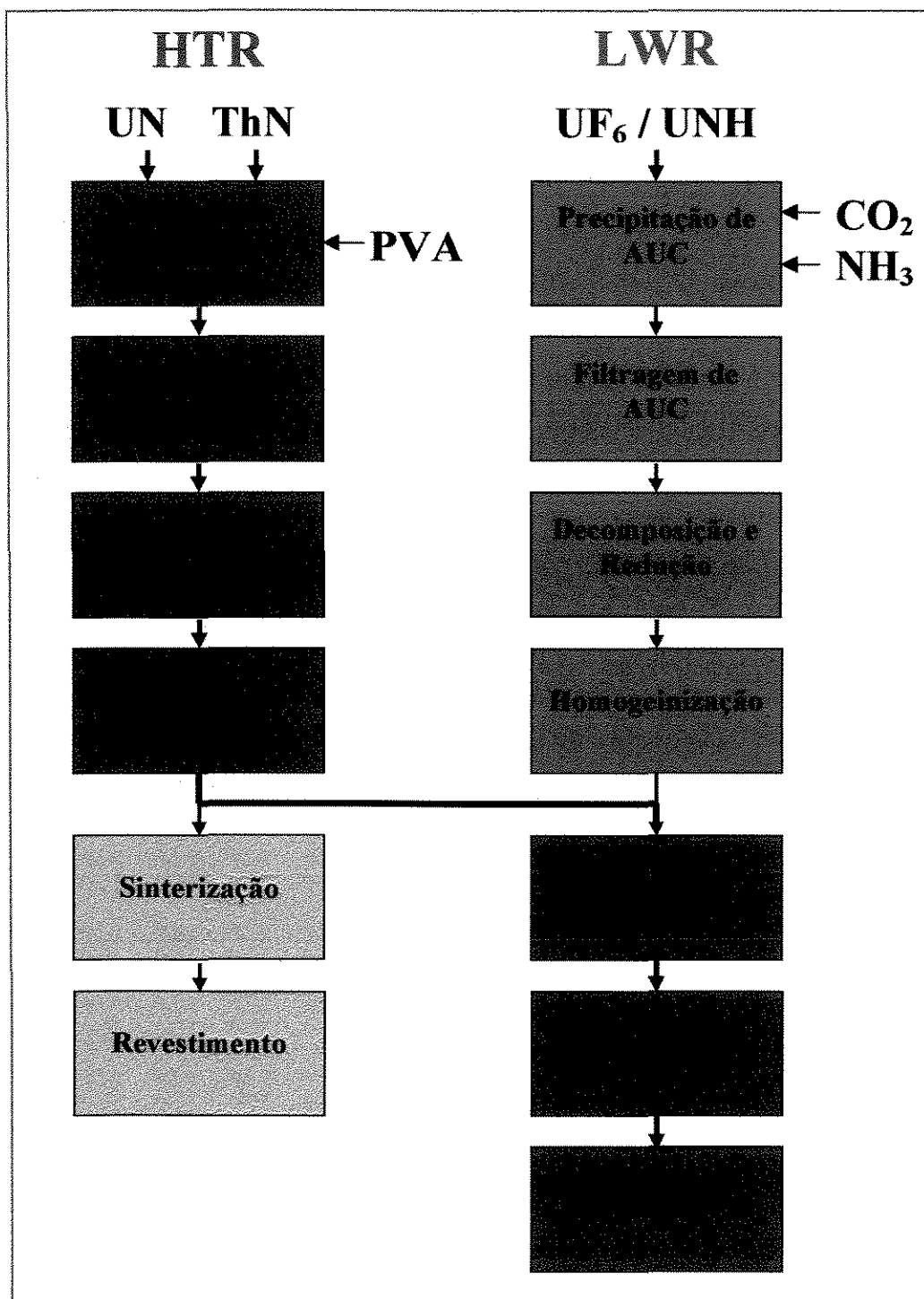


Figura 2.5 - Combinação das tecnologias disponíveis para a fabricação de combustíveis de óxido misto.

Objetivou-se cumprir na prática com o “Acordo Governamental entre o Brasil e a Alemanha de Cooperação no Campo da Pesquisa Científica e Desenvolvimento Tecnológico” de 1969, e o “Memorando de Entendimento entre o KFA e a NUCLEBRÁS” de 1978, de cooperação na área de reatores a alta temperatura e reatores rápidos regeneradores refrigerados a gás e no campo do emprego do ciclo do tório em reatores a água leve e em reatores a alta temperatura, bem como em reatores rápidos regeneradores refrigerados a gás.

Procurou-se utilizar tanto quanto possível as tecnologias existentes e o “know-how” disponível para o projeto de núcleos e elementos combustíveis, fabricação do elemento e reprocessamento. Assim foram aplicadas as tecnologias e equipamentos existentes para o ciclo do combustível dos reatores a alta temperatura e dos reatores a água leve, sendo este o meio mais fácil e rápido de demonstrar a exequibilidade de todo o ciclo em reatores comerciais da primeira geração. A seleção desta combinação ofereceu a possibilidade de utilizar, sem modificações, os equipamentos de fabricação disponíveis, e os programas de garantia da qualidade da produção comercial de combustíveis HTR e LWR, especialmente a linha de fabricação de microesferas do HTR e os equipamentos de prensagem, sinterização e retificação do LWR (KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN, 1988).

## **2.4 - Tecnologia HTR - Fabricação de Microesferas Combustíveis**

Para a preparação de partículas esféricas, processos com pó e processos químicos a úmido podem ser empregados. Processos químicos a úmido têm provado ser muito adequados para a produção de microesferas combustíveis para confecção de elementos combustíveis HTR.

Um processo químico a úmido especial usando a precipitação gel foi desenvolvido na Nukem/Hobeg (Hoch Temperatur Brennelement Gesellschaft em Hanau/Alemanha, pertencente ao grupo Nukem), até uma escala industrial de produção (FERREIRA, 1980; KADNER & BAIER, 1976; NAEFE, 1975). Através deste processo, todos os tipos usuais de partículas esféricas de combustível nuclear, alimentadoras ou regeneradoras, de óxidos e carbeto de urânio ou de tório, respectivamente, possuindo alto ponto de fusão, podem ser



fabricados através de apenas pequenas mudanças na composição da solução de alimentação e alguns parâmetros de processo.

Para a produção de microesferas de óxido misto de tório e urânio, soluções aquosas de nitrato de urânio, nitrato de tório, e álcool polivinílico como aditivo auxiliar para aumentar a viscosidade da solução de alimentação, são homogeneamente misturados em determinadas proporções. Esta solução é forçada passar através de um ou mais bocais gerando jatos os quais são decompostos em gotas isoladas e uniformes, usando-se vibração mecânica de um sistema eletromagnético de vibração. As gotas são endurecidas por reação química com gás amônia e então coletadas em solução de amônia onde a reação de gelatinização é completada. Subseqüentemente as microesferas são lavadas em solução de amônia para eliminar o nitrato de amônio, subproduto da reação. A secagem e a calcinação são realizadas ao ar com o que o hidróxido de tório é desidratado e o diuranato de amônio e o álcool polivinílico são termicamente decompostos, obtendo-se óxido misto de tório e urânio (Figura 2.6).

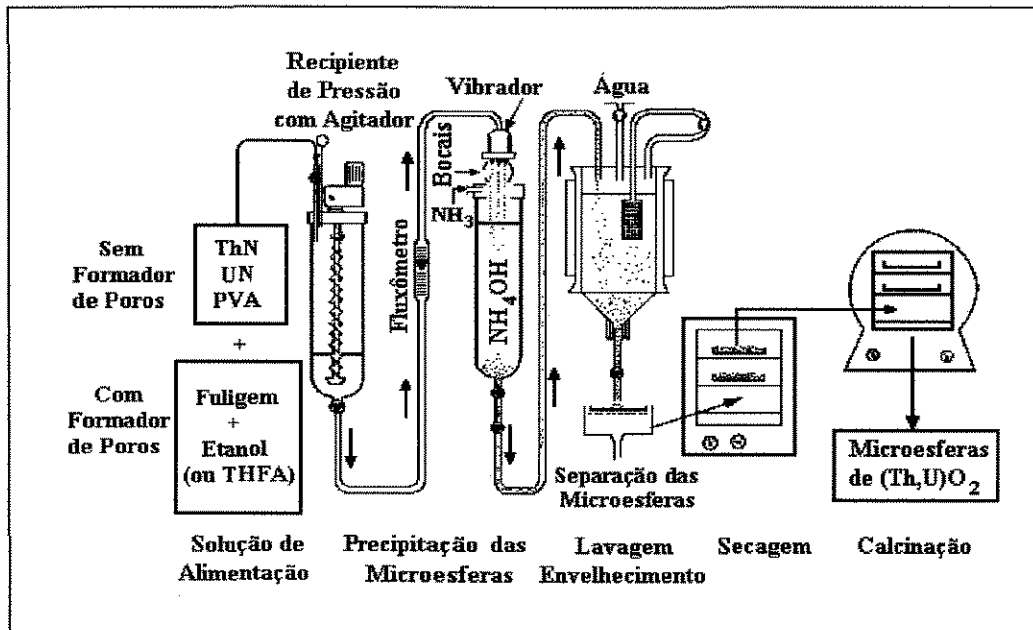


Figura 2.6 - Fluxograma do processo de produção de microesferas combustíveis da Nukem/Hobeg.

No caso da combinação HTR x PWR para utilização do tório em PWR, encerra-se o processo nesta etapa, estando o material calcinado pronto para ser transformado em pastilhas. Não se realiza as etapas seguintes de sinterização e de revestimento, como se faz no caso de fabricação de elementos combustíveis para HTR.

O processo sol-gel da Nukem/Hobeg de fabricação de microesferas, além de ser um processo econômica e facilmente adaptado para ser operado através de manipulação remota em células quentes (necessário no caso da refabricação), apresenta outras vantagens em relação a outras opções, como por exemplo, a mistura de pós de dióxido de tório e de dióxido de urânio:

- Obtém-se mais facilmente na pastilha uma solução sólida completa. Como se parte de uma mistura de soluções aquosas de nitrato de tório e de nitrato de urânio (ou de plutônio), isto é obtido já na microesfera calcinada, enquanto que no caso da mistura de pós é necessário que na sinterização da pastilha ocorra uma completa homogeneização através da interdifusão dos dois elementos. Se isto não ocorrer completamente, ou seja, permanecer alguma presença de duas fases, o combustível poderá vir a apresentar pontos quentes (hot spots), nos pontos em que houver concentração de urânio (ou de plutônio).
- Microesferas apresentam elevada escoabilidade, favorecendo assim o transporte pneumático, e o carregamento automático das prensas de compactação, na indústria de fabricação de elementos combustíveis.
- Microesferas não apresentam a possibilidade de aerossóis como ocorre com o uso de pós, favorecendo assim a segurança e a radioproteção. Neste aspecto o processo é particularmente atrativo para aplicação no caso de fabricação de pastilhas de tório e plutônio - (Th,Pu)O<sub>2</sub>.

## 2.5 - Tecnologia LWR - Fabricação de Pastilhas Combustíveis

A fabricação de pastilhas de UO<sub>2</sub> a partir do material de alimentação hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>) ou solução aquosa de nitrato de urânio hexahidratado (UNH), compreende duas áreas de processamento:

- a produção de pó de UO<sub>2</sub> através de um processo químico chamado conversão, e

- a fabricação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  através de métodos metalúrgicos chamada peletização.

Para a conversão há três alternativas de processos industriais de fabricação (Figura 2.7).

Dois deles são processos de conversão a úmido, onde produtos intermediários são precipitados a partir de soluções aquosas. Os compostos intermediários de urânio são diuranato de amônio (ADU) ou carbonato de amônio e uranilo (AUC). O terceiro é a conversão a seco onde o  $\text{UF}_6$  é diretamente processado a pó de  $\text{UO}_2$ . Este último processo só pode partir com o material de alimentação  $\text{UF}_6$  enquanto os processos de conversão a úmido apresentam a vantagem de poder partir tanto com  $\text{UF}_6$  quanto com UNH.

Quanto à peletização de dióxido de urânio há duas alternativas para a fabricação de pastilhas devidas às propriedades dos pós obtidos através dos diferentes processos de conversão (Figura 2.8):

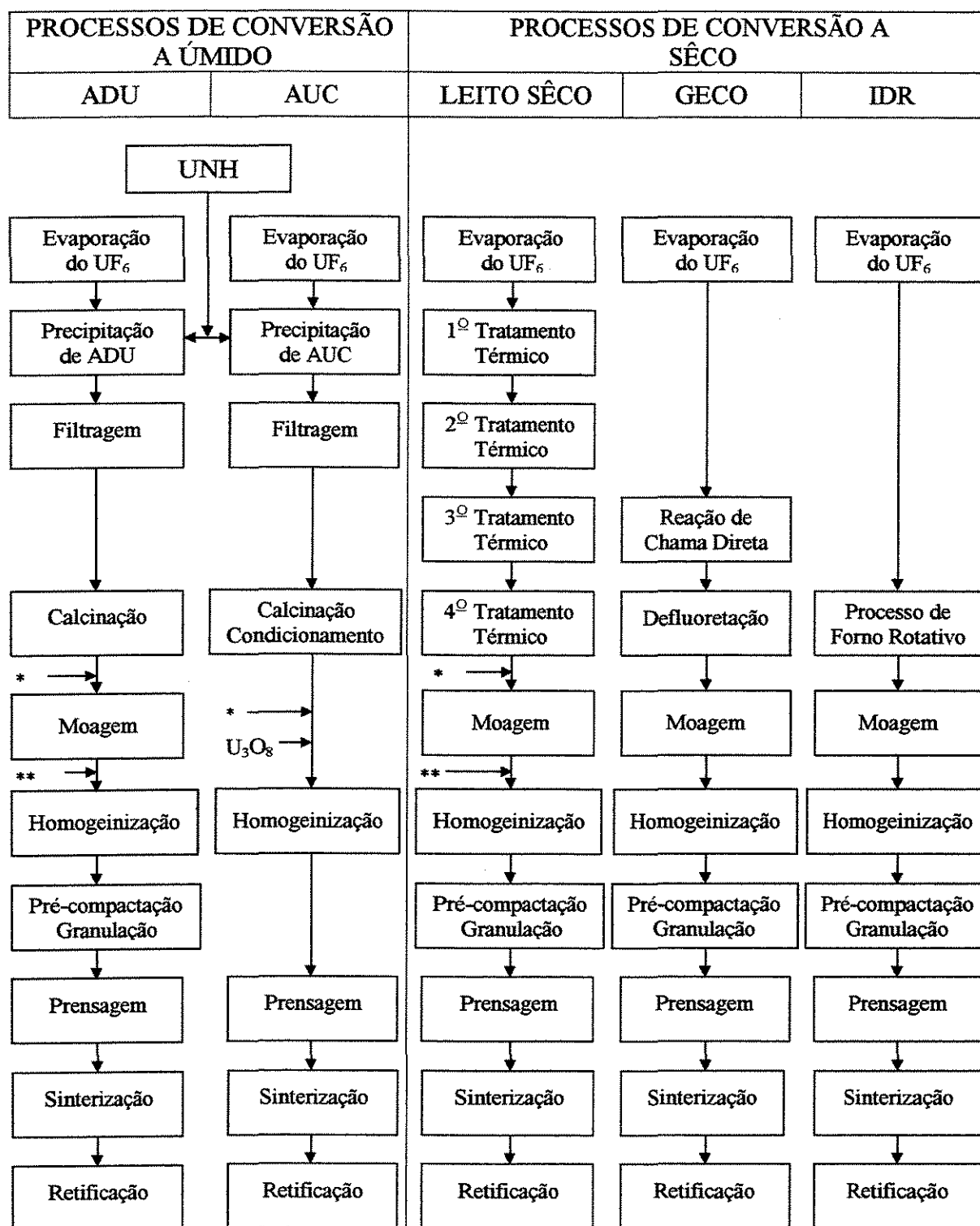
- processo de granulação para adaptação da escoabilidade do pó para o seu transporte pneumático e enchimento das matrizes de prensagem algumas vezes em combinação com a adição de lubrificantes internos para melhorar as características de prensagem (É o caso dos pós obtidos pelos processos a seco e ADU),

e

- a peletização direta tomando-se o pó diretamente da conversão para a prensagem sem aditivos ou qualquer adaptação das propriedades do pó às necessidades do processo (É o caso do pó de  $\text{UO}_2$  obtido através do processo alemão AUC).

Adicionalmente, a reciclagem via pó de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de pastilhas rejeitadas e sucata de pastilhas, pode facilmente ser integrada no processo de peletização direta.

O método de peletização direta tem sido usado com sucesso para a produção comercial de combustível LWR a partir do processo AUC de produção de pó de  $\text{UO}_2$ , na fábrica de elementos combustíveis RBU-Reactor Brennelement Union / Siemens, situada também em Hanau / Alemanha.



\* Adições de Pu e Gd

\*\* Auxiliares de Prensagem (Lubrificante, Ligante) e/ou Formador de Poros  
(Por exemplo U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, COMPOR)

Figura 2.7 - Alternativas para a produção de pó de UO<sub>2</sub>.

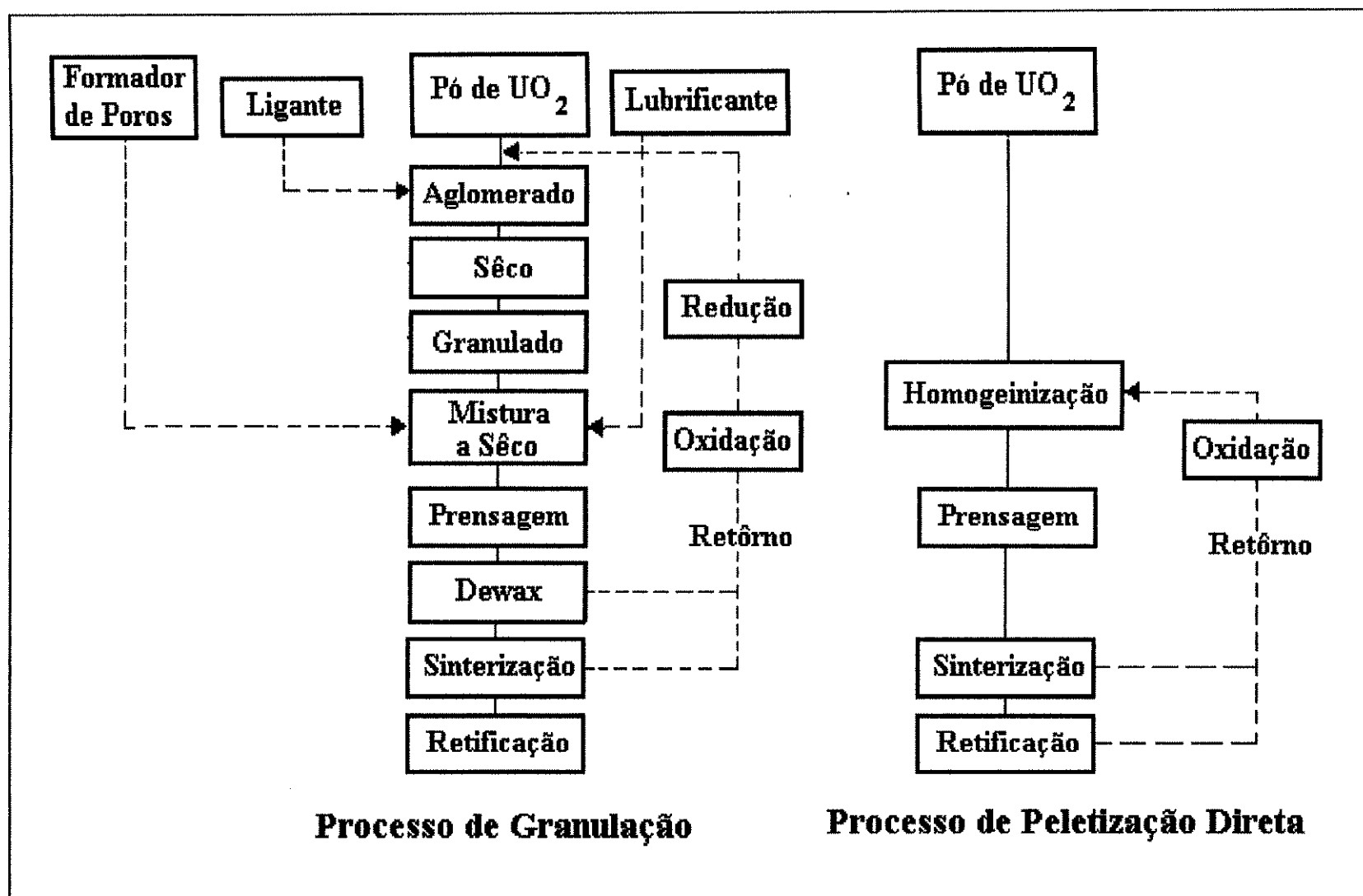


Figura 2.8 - Processos de peletização de  $\text{UO}_2$ .

No Brasil deverão ser futuramente empregados os mesmos métodos e processos na Fábrica de Elementos Combustíveis em Rezende/RJ, pertencente a INB - Indústrias Nucleares do Brasil. Assim o método de peletização direta foi o escolhido para esta aplicação.

## 2.6 - Desempenho do Combustível sob Irradiação

### 2.6.1 - Densificação e Inchamento - Modelo de Aßmann e Stehle.

A variação isotrópica do volume da pastilha de  $\text{UO}_2$  sob irradiação - a qual é equivalente a uma mudança em sua densidade como mostrado na Figura 2.9 - é uma consequência da superposição praticamente independente de dois processos (STEHLE, AßMANN & MAIER, 1983):

- a contração induzida por fissão dos poros residuais de sinterização, conhecida como *densificação*,
- o *inchamento* da matriz devido aos átomos produtos de fissão em solução sólida ou existindo como pequenas bolhas de gás, precipitados, etc.

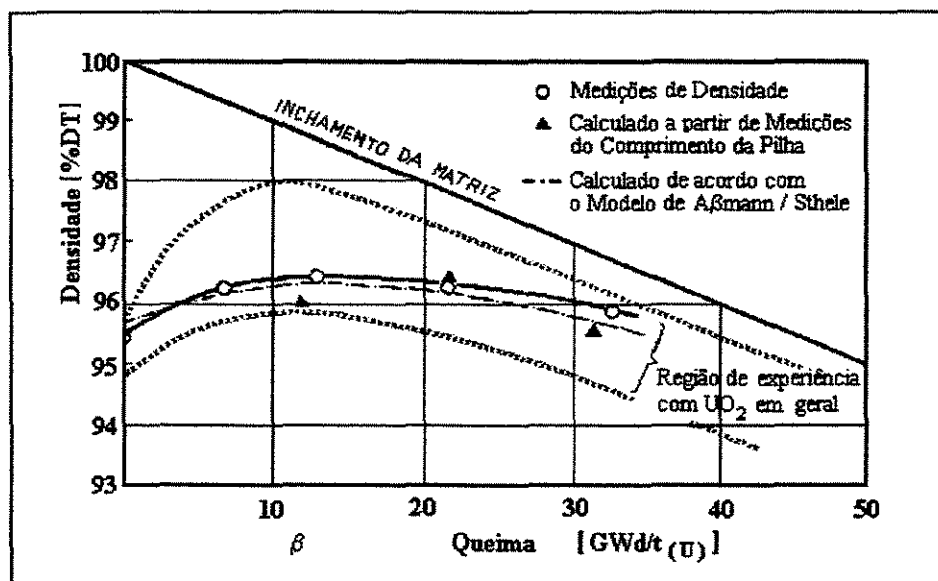


Figura 2.9 - Variação da densidade do  $\text{UO}_2$  em função da queima.

A temperaturas elevadas, processos de difusão termicamente ativados se adicionam à contração de poros. Densificação neste sentido ocorre sem a influência de forças externas. Entretanto, forças externas podem também afetar as dimensões da pastilha através de fluência ou prensagem a quente, especialmente se grandes poros estão presentes. A taxa de inchamento da matriz - isto é, um aumento em volume da rede inicial do  $\text{UO}_2$  livre de poros- foi ajustado para 0,1% / GWd / t na Figura 2.9 como determinado por AßMANN & MANZEL, 1977. Esta figura tem que ser distinguida das taxas de inchamento “aparente” como algumas vezes reportado na literatura as quais incluem o efeito da contração do poro.

Densificação é um dos mais famosos exemplos da interrelação entre as propriedades microestruturais, controlada pela fabricação, e o comportamento do material no reator. O problema pôde ser resolvido um tanto quanto rapidamente quando apareceu no início dos anos 70.

A hipótese de dois processos em série que controla o fluxo de lacunas dos poros para os contornos de grão, isto é:

- a geração de excesso de lacunas ao redor dos poros através da interação entre um produto de fissão e um poro, ou através de ativação térmica ( a temperaturas elevadas ),
- a migração parcial destas lacunas para os contornos de grão onde são aniquiladas,

levou a um tratamento integral da densificação térmica e no reator (AßMANN & STEHLE, 1978). Como uma consequência dessas hipóteses, a taxa de contração de um poro de um dado tamanho mostra uma dependência característica com o seu tamanho e com a temperatura. Como indicado na Figura 2.10, o modelo mostra que em qualquer caso a taxa de densificação é tanto maior quanto menor for o tamanho do poro. Todos os processos atômicos envolvidos são controlados pela taxa de fissão, isto é, a densidade de potência. Isto significa especialmente que no regime de temperatura de maior interesse onde a geração atômica de lacunas é a etapa importante, a densificação é governada pela taxa de fissão x tempo (que é a queima do combustível -“burn-up”).

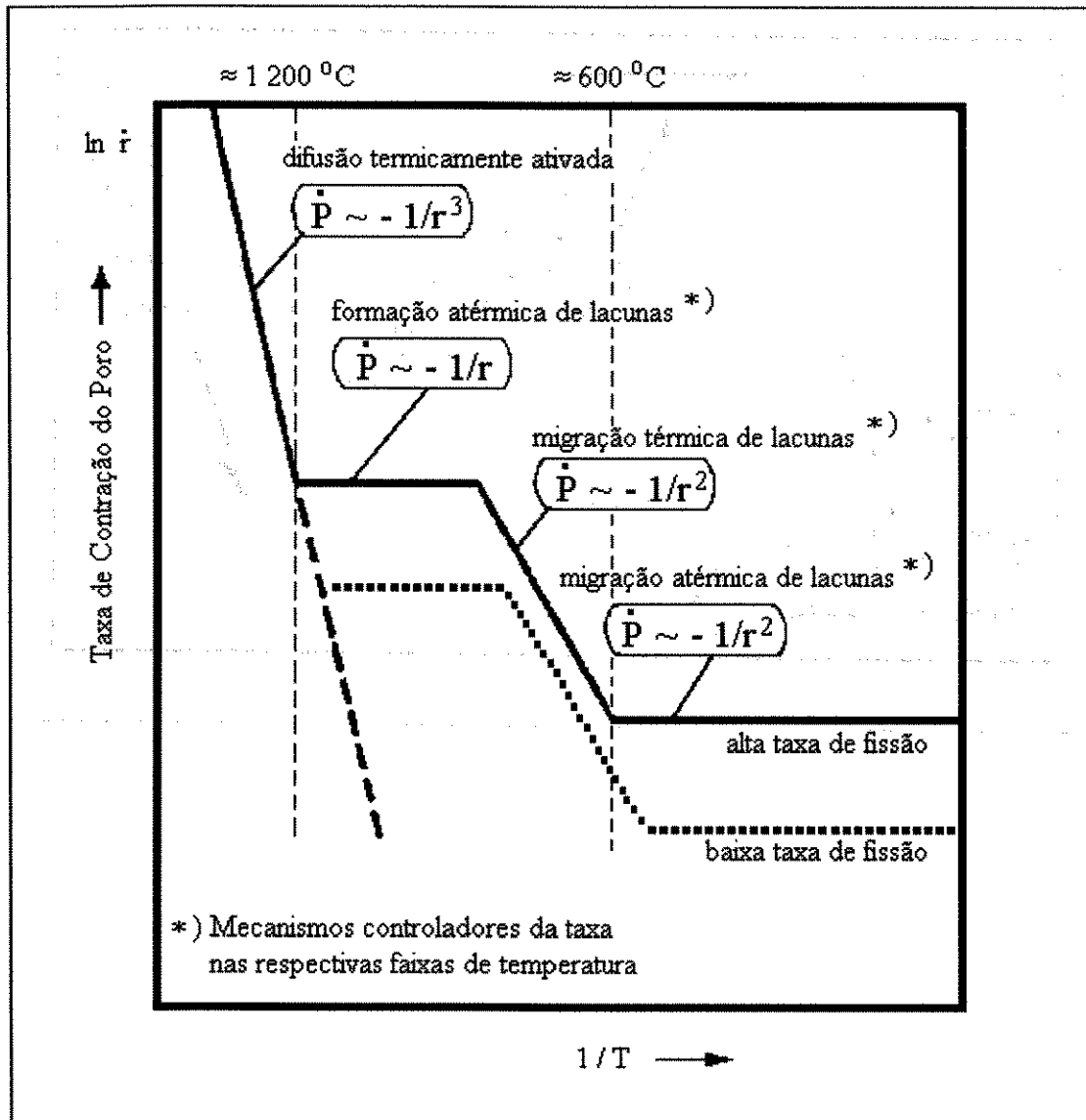


Figura 2.10 - Mecanismos de densificação no  $\text{UO}_2$ . Gráfico de Arrhenius para a taxa de contração do poro  $\dot{r}$  ( $\dot{P}$  designa a taxa de densificação inicial no caso de todos os poros terem o raio inicial  $r$ ).

O mecanismo de geração atérmica de lacunas pela interação produto de fissão / poro é mostrada esquematicamente na Figura 2.11. Se um produto de fissão passa, ou através, ou próximo a um grande poro, algum volume do poro é transformado em lacunas na rede cristalina. Poros muito pequenos são completamente atomizados durante um único encontro. Estas lacunas migram para os contornos de grão (ou em uma pequena extensão também para discordâncias), causando assim uma contração macroscópica do sólido policristalino.



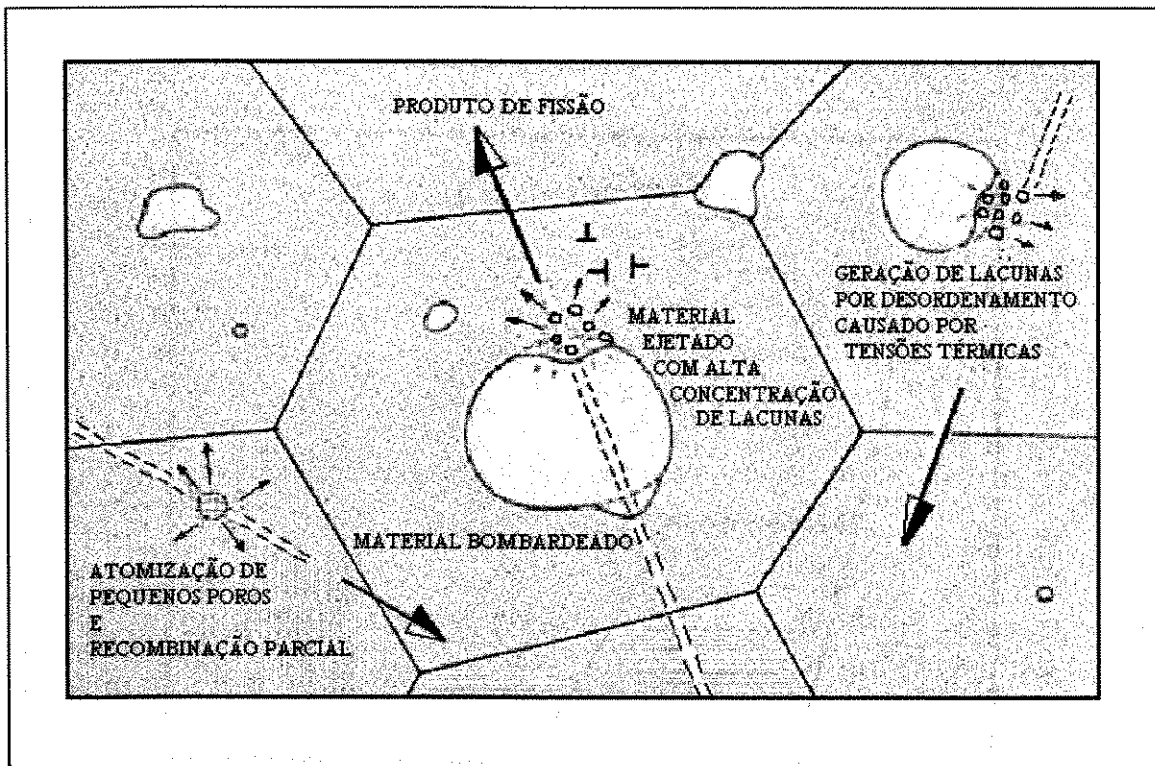


Figura 2.11 - Mecanismos de formação de excesso de lacunas pela interação de um produto de fissão com um poro.

A dependência desses processos de densificação com o espectro de tamanhos de poros e o tamanho de grão, bem como com a taxa de fissão e a temperatura, pode ser avaliada em detalhes pelo modelo. De acordo com as observações o modelo prediz uma forte relação entre a cinética de densificação, distribuição de tamanhos de poros e o volume total de poros. Quanto menor o tamanho médio dos poros mais elevada é a taxa de densificação. A dependência exata da taxa de densificação com o tamanho do poro é ligeiramente diferente nos diferentes regimes de temperatura como mostrado na Figura 2.10. A quantidade final da densificação total, naturalmente depende do volume total de poros inerente à pastilha. Há também uma fraca relação entre a taxa de densificação e o tamanho de grão (sendo menor em material com grãos grandes), na faixa de temperatura mais importante entre cerca de 750 e 1.200°C. A dependência da densificação com esses outros parâmetros estão listados na Tabela 2.1. Desde que o desempenho global do  $\text{UO}_2$  no reator é um resultado aditivo da densificação e o fenômeno de inchamento da matriz, é possível até certo grau, compensar o inchamento através de uma “porosidade produzida sob encomenda”.

Fenômeno no Reator	Características das Pastilhas Combustíveis como Fabricadas	Teores de Material Físsil e de Gd (variações)	Propriedades Químicas		Densidade e Microestrutura				Superfície e Geometria
			Impurezas	Estequiometria	Densidade	Estrutura de Poros	Estrutura de Grãos	Estrutura de Fase	
<u>Reestruturação e Mudanças Microestruturais</u> - Configuração de Trincas e Relocação - Crescimento de Grãos - Migração de Poros, Crescimento de Grãos Colunares, (Vazio Central)				(X)		X (X) (X) X		X	
<u>Densificação e Inchamento</u> - Densificação Termicamente Ativada - Densificação Induzida por Fissão - Inchamento Induzido por fissão		X (X)		X	X (X) (X) X X (X) X (X)				
<u>Comportamento dos Produtos de Fissão</u> - Produtos de Fissão Sólidos e Voláteis - Liberação de Gases de Fissão (estado permanente, transientes) - Produtos de fissão de meia-vida curta		X		X	X X X X (X) (X) (X)			(X)	
<u>Comportamento Térmico e Mecânico</u> - Condutividade Térmica - Comportamento Elástico, Expansão Térmica - Comportamento Plástico e Fratura - Comportamento de Fluência		(X)  X		X  X	(X)  X (X)		(X)		
<u>Interação com o Revestimento</u> - Corrosão Interna do Revestimento - Interação Pastilha / Revestimento (PCI)		X	X	(X)	X		X	(X)	

X = relação forte    ( X ) = relação fraca

Tabela 2.1 - Matriz de interrelações entre características da pastilha e fenômenos que ocorrem no reator.

A Figura 2.12 mostra a influência do tamanho inicial de poros para uma dada densidade de 95% da densidade teórica (isto é, um volume inicial de poros de 5%), sobre a variação volumétrica versus queima. Uma distribuição de poros idealizada log-normal foi assumida para os cálculos.

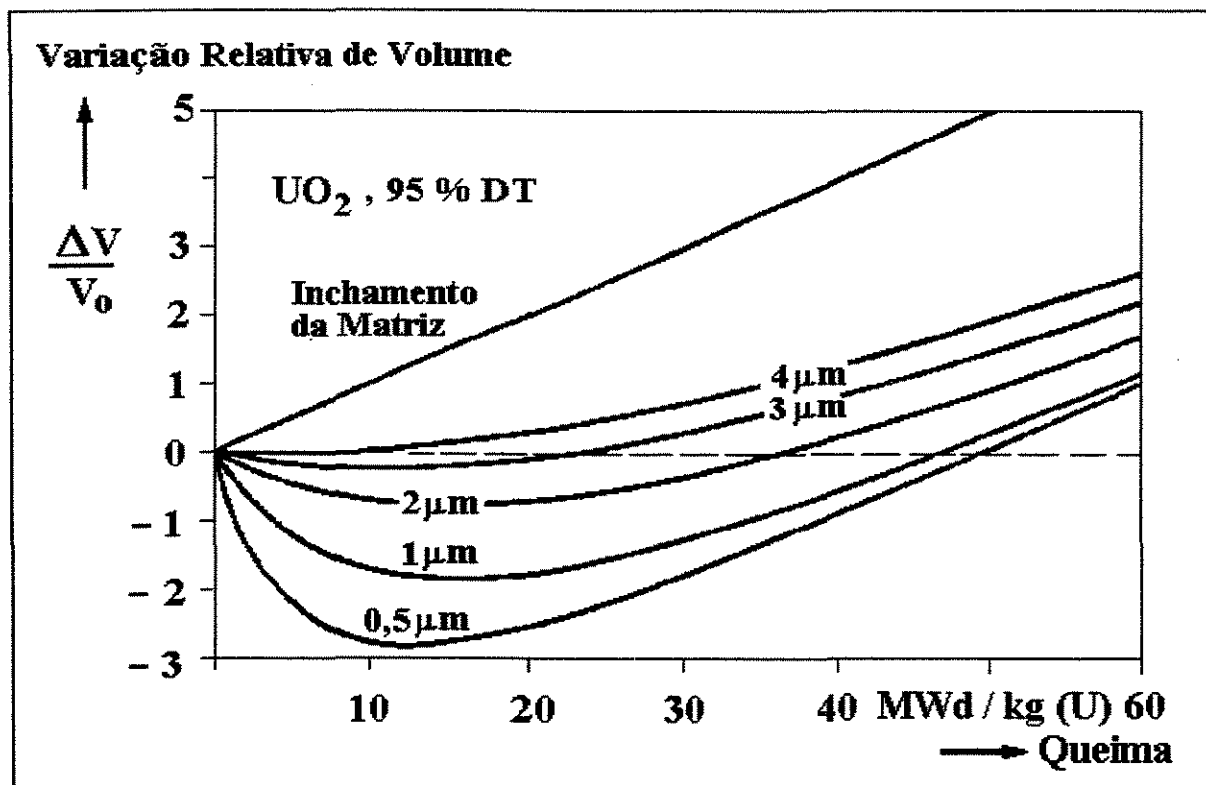


Figura 2.12 - Comportamento de densificação/inchamento do  $\text{UO}_2$  em relação ao diâmetro médio do poro assumindo-se uma distribuição log-normal ( $\log \varepsilon = 0,35$ ).

Porosidade fina resulta em uma densificação inicial elevada e posteriormente em uma taxa líquida de inchamento aproximando-se da taxa de inchamento da matriz. Porosidade grossa resulta em um aumento total de volume mais elevado, mas em uma curva mais aplainada e uma menor taxa de inchamento posteriormente. Pode-se concluir que ambos, a densidade e a distribuição de poros iniciais, devem ser otimizadas a fim de minimizar a densificação líquida inicial e o inchamento líquido no final da vida. Obviamente um tamanho médio inicial de poros algo entre 1 e 3  $\mu\text{m}$  parece ser um bom compromisso.

## 2.7 - Desempenho do Combustível (Th,U)O<sub>2</sub>

Pastilhas de (Th,U)O<sub>2</sub> tem demonstrado ter mais similaridades que diferenças em relação a pastilhas de UO<sub>2</sub>. Assim, a base de modelagem dos fenômenos que ocorrem na pastilha durante a irradiação e que são relacionados ao projeto de pastilhas de UO<sub>2</sub>, foi adaptado para pastilhas de (Th,U)O<sub>2</sub>. A adaptação foi feita em vista de informações disponíveis na literatura, estudos teóricos e experimentais e testes de irradiação realizados no reator FRJ-2 do KFA/Jülich.

Assim a especificação para o combustível (Th,U)O<sub>2</sub> foi feita tomando-se por base a especificação para o UO<sub>2</sub>.

## 2.8 - Especificação do Combustível ( Th, 5% U )O<sub>2</sub>

Os requisitos básicos que um combustível para um reator refrigerado a água tem que satisfazer podem ser subdividido nos seguintes aspectos (KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN, 1988; STEHLE, AßMANN & MAIER, 1983):

- a) teores ótimos e distribuição homogênea de material fissil e fértil de acordo com cálculos de física de reatores;
- b) quantidade limitada de átomos que absorvem neutrons parasiticamente, se não desejados como veneno queimável;
- c) alto ponto de fusão e elevada estabilidade química, sem transformação de fase até o ponto de fusão;
- d) interação química limitada com o revestimento e compatibilidade com o refrigerante em caso de danos no revestimento;
- e) elevada condutividade térmica e reduzida expansão térmica;

- f) estabilidade dimensional sob irradiação e interação mecânica limitada com o revestimento;
- g) elevada retenção de produtos de fissão durante operação em estado permanente, rampas de potência, etc.
- h) boa fabricabilidade (processo tecnicamente estável e econômico).

Algumas destas propriedades são inerentes ao material óxido do combustível como c), d), e e) no caso de  $\text{UO}_2$  e  $\text{ThO}_2$ . Outras características, tais como distribuição de material fissil/fértil, estabilidade dimensional e retenção de produtos de fissão são governados pelo processo de fabricação. O uso de um processo de gelatinização para a fabricação de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  garante uma distribuição completamente homogênea de Th e U no combustível. A estabilidade dimensional e a retenção de produtos de fissão são principalmente relacionadas com a densidade e a microestrutura do combustível. Os valores alvo destas propriedades são mostradas na Tabela 2.2 ( veja também PEEHS et al.,1985).

Critério	Valores	Objetivo
Tamanho médio de poros distribuídos de acordo com uma função Gaussiana log-norm	2,5 - 3,5 $\mu\text{m}$	otimização do comportamento de densificação e inchamento no reator
Fator de espalhamento da distribuição	0,25 - 0,30	
Fator de forma*	0,7	
Porosidade Aberta	1 %	minimização da liberação de gás de fissão
Tamanho de Grão	10 $\mu\text{m}$	
Densidade	9,40 – 9,70 g / $\text{cm}^3$	Otimização do comportamento em relação à interação pastilha/revestimento

$$* 1 / F = \frac{\text{Circunferência de um poro na microseção}}{\text{Circunferência de um círculo com mesma área}}$$

Tabela 2.2 - Critérios de projeto para o combustível de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  para aplicação PWR.

O desenvolvimento de um processo de fabricação do combustível  $(Th,U)O_2$  tem que ser feito visando que estas propriedades da pastilha possam ser ajustadas com segurança.

As características da pastilha combustível que são relacionadas com sua fabricação podem ser subdividida em quatro categorias (AßMANN, 1982), de acordo com o sistema hierárquico mostrado na Figura 2.13:

- tipo e percentagens de material fissil, fértil e veneno queimável ( por ex. B, Gd);
- pureza química e estequiometria;
- densidade e microestrutura;
- geometria da pastilha e condições da sua superfície.

### 2.8.1 - Teores de Materiais Físseis e Fértéis

Os teores nominais de fisseis e férteis do combustível LWR e suas tolerâncias aceitáveis são dados por cálculos de física de neutrons. No caso de  $UO_2$  - LWR, enriquecimentos em  $U^{235}$  de até 4% em peso são usuais. No  $(Th,U)O_2$ , é necessário usar urânio, ou altamente (HEU) ou medianamente (MEU) enriquecidos, dependendo da relação U/Th, a fim de assegurar um apropriado teor de material fértil.

Materiais absorvedores de neutrons como o gadolínio e o boro são limitados a  $\leq 1\text{ppm}$ , no total, caso não estejam sendo usados como veneno queimável.

### 2.8.2 - Pureza Química e Estequiometria

Os requisitos quanto a pureza química e a estequiometria objetivam o seguinte:

- minimização de impurezas que podem disparar ou ajudar mecanismos causadores de falhas. Esses se relacionam com o teor de hidrogênio, principalmente a partir de umidade adsorvida, que pode levar a defeitos induzidos por hidretos, ou com os teores dos halogênios flúor e cloro, que atuam como catalizadores para depassivação do filme de óxido do tubo de revestimento. Essas impurezas causadoras de danos devem ser mantidas na especificação do  $(Th, U)O_2$ , com os mesmos limites da

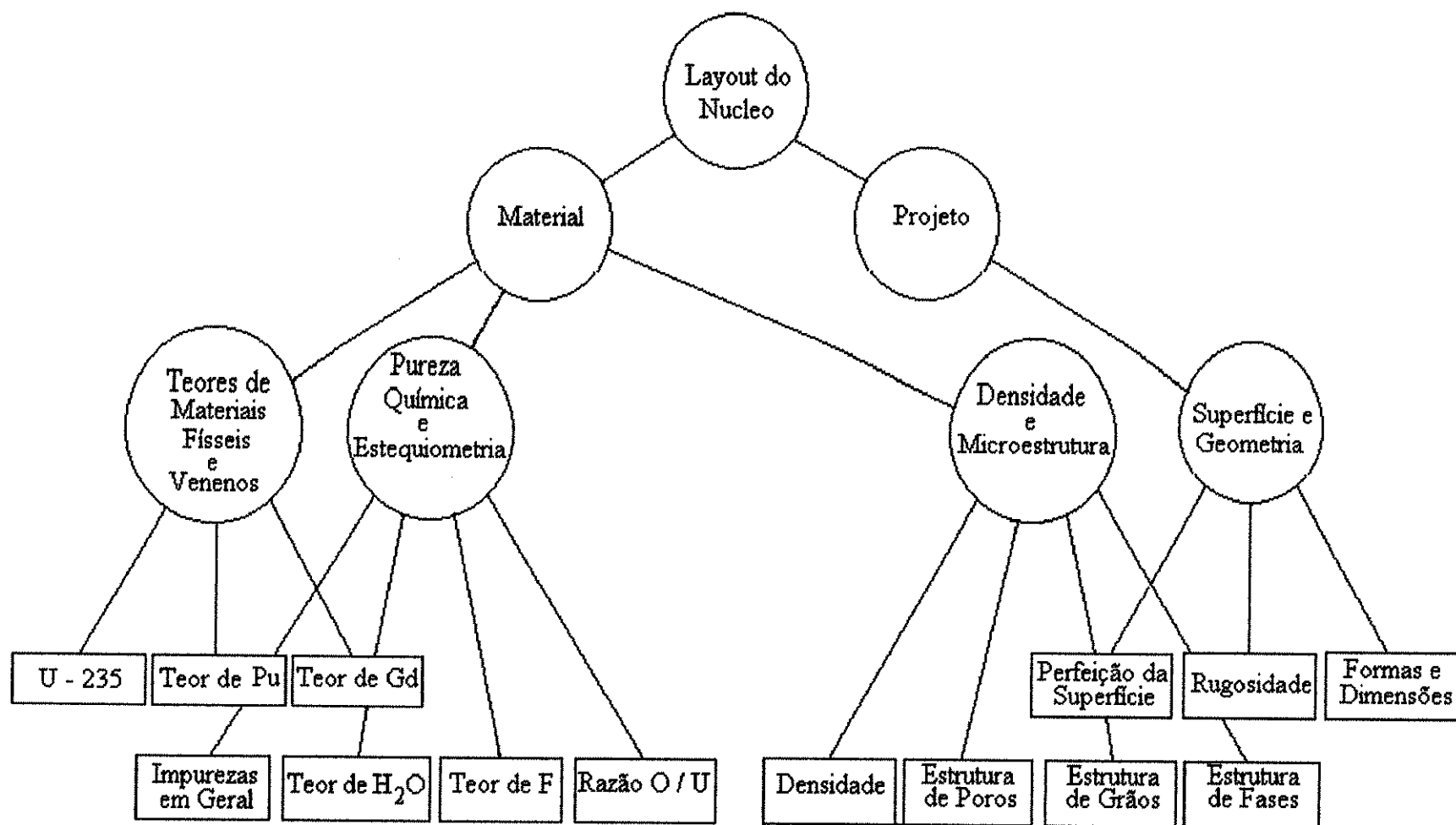


Figura 2.13 - Sistema hierárquico dos requisitos impostos ao combustível para reatores refrigerados a água.

especificação padrão para LWR.

- limitação das impurezas que tiveram que ser introduzidas no combustível durante a fabricação para assegurar um bom controle de processo. No caso do combustível híbrido ex-Gel precisa ser levado em conta principalmente o carbono por causa do aditivo auxiliar orgânico usado na precipitação e da fuligem formadora de poros, e do enxofre como impureza nela contido.
- minimização de desvios da estequiometria para assegurar propriedades básicas tais como condutividade térmica e desempenho quanto a fluência dentro de estreitos limites e para limitar a oxidação interna do tubo de revestimento. Ambos os aspectos são também verdadeiros para o combustível  $(Th,U)O_2$ . Um sumário das propriedades químicas especificadas para o  $(Th,U)O_2$  é dado na Tabela 2.3.

Características Especificadas do Material	Valores Especificados ou Tolerâncias <sup>1)</sup>	Escopo de Testes <sup>2)</sup>
Teor de Th + U	$\geq 87,7$ % em peso	1 / K
Teor de U	$\pm 0,1$ % em peso	1 / K
$U^{235}$	$\pm 10$ % rel.	1 / D
Razão Oxigênio / Metal	1,99 - 2,05	1 / S
Teor Equivalente de Hidrogênio	$\leq 10$ N/mm <sup>3</sup> / g do óxido	1 / 2S
Teor de Gás Residual	$\leq 40$ N/mm <sup>3</sup> / g do óxido	1 / 2S
Teor de Impurezas	<sup>3)</sup>	
F	$\leq 10$ ppm	1 / K
Cl	$\leq 15$ ppm	1 / K
N	$\leq 30$ ppm	1 / K
Ca	$\leq 100$ ppm	1 / K
Si	$\leq 100$ ppm	1 / K
Ni	$\leq 50$ ppm	1 / K
Fe	$\leq 100$ ppm	1 / K
C	$\leq 100$ ppm	1 / S
S	$\leq 100$ ppm	1 / S
Valor do Boro Equivalente (B, Cd, Dy, Eu, Gd, Li, Sn)	$\leq 1$ ppm	1 / K

Observações: <sup>1)</sup> de acordo com a especificação

<sup>2)</sup> K = produção diária da linha de fabricação de microesferas

S = produção diária da linha de sinterização

D = lote liberado

<sup>3)</sup> ppm em peso em relação a Th + U

Tabela 2.3 - Controle da qualidade da pureza química de pastilhas de  $(Th,U)O_2$ .



### 2.8.3 - Densidade e Microestrutura

Muitas propriedades básicas do combustível dependem de sua densidade, por exemplo, condutividade térmica, módulo de elasticidade e desempenho quanto a fluência. Desde que, por outro lado, uma porosidade residual é necessária para compensar o inchamento do combustível sob irradiação, uma densidade de 95% DT para combustível LWR é considerada ser o melhor compromisso.

Um bom comportamento no reator, isto é, uma compensação ótima do inchamento pela densificação "in-pile", pode ser assegurada por um tamanho médio de poros entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ .

O tamanho de grão pode afetar as propriedades mecânicas do combustível e a liberação de gás de fissão durante operação. Um tamanho médio de grão entre 5 e 25  $\mu\text{m}$  tem-se mostrado adequado.

Em combustíveis de óxidos mistos, a estrutura de fases desempenha um importante papel com respeito às mudanças dimensionais e no comportamento dos produtos de fissão no combustível. No caso do combustível  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  ex-Gel, uma homogeneidade completa do tório e urânio é garantida devido ao processo de gelatinização, de modo que uma especificação quanto a estrutura de fases não é necessária.

A porosidade aberta deve ser o mais reduzida possível para limitar a liberação de gás de fissão, sendo tolerado um valor de no máximo 1% do volume da pastilha.

### 2.8.4 - Geometria e Superfície da Pastilha

A retificação das pastilhas em uma retificadora sem centro ("Centerless Grinding") é a prática usual para manter o diâmetro dentro de estreitos limites. Isto é importante a fim de minimizar a folga diametral ("gap") entre a pastilha e o tubo de revestimento para se ter transferência de calor constante. Pela mesma razão a rugosidade da superfície da pastilha é especificada para ser menor que 2  $\mu\text{m}$ .

## 2.9 - Comentários/Conclusão

Logo no início do desenvolvimento do novo combustível, verificou-se que microesferas que apresentam a 1ª Classe de comportamento, fabricada sem formador de poros e da maneira padrão para HTR, são totalmente inadequadas para a peletização. As da 2ª Classe de comportamento no entanto, fabricadas com adição de fuligem formadora de poros, apresentaram resultados mais satisfatórios, e assim os maiores esforços realizados no desenvolvimento do combustível  $(Th,U)O_2$  visaram adaptar as propriedades dessas microesferas para especialmente evitar a chamada microestrutura tipo “Amora”, caracterizada por inúmeros poros  $>10\ \mu m$ , constituída por espaços vazios entre as microesferas incompletamente fechados, ajustando a distribuição de poros aos requisitos da Tabela 2.2, bem como reduzir os teores residuais na pastilha, de carbono e enxofre presente na fuligem formadora de poros, ajustando-os aos requisitos da Tabela 2.3.

Devido a esta necessidade é que se procurou desenvolver o presente “Modelo para o Comportamento de Microesferas Combustíveis na Peletização”, que viesse a indicar a maneira adequada de atingir este objetivo, ou seja, otimizar a microestrutura desse novo combustível e reduzir os teores de C e S, e que pudesse também vir a ser de utilidade futuramente para outros tipos de microesferas.

### 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 - Fabricação das Microesferas - Processamento Sol-Gel

##### 3.1.1. - Precipitação

A seqüência de Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, mostram o processo Sol-Gel da Nukem/Hobeg, com o qual as microesferas foram produzidas (FERREIRA, 1980; KADNER & BAIER, 1976; NAEFE, 1975).

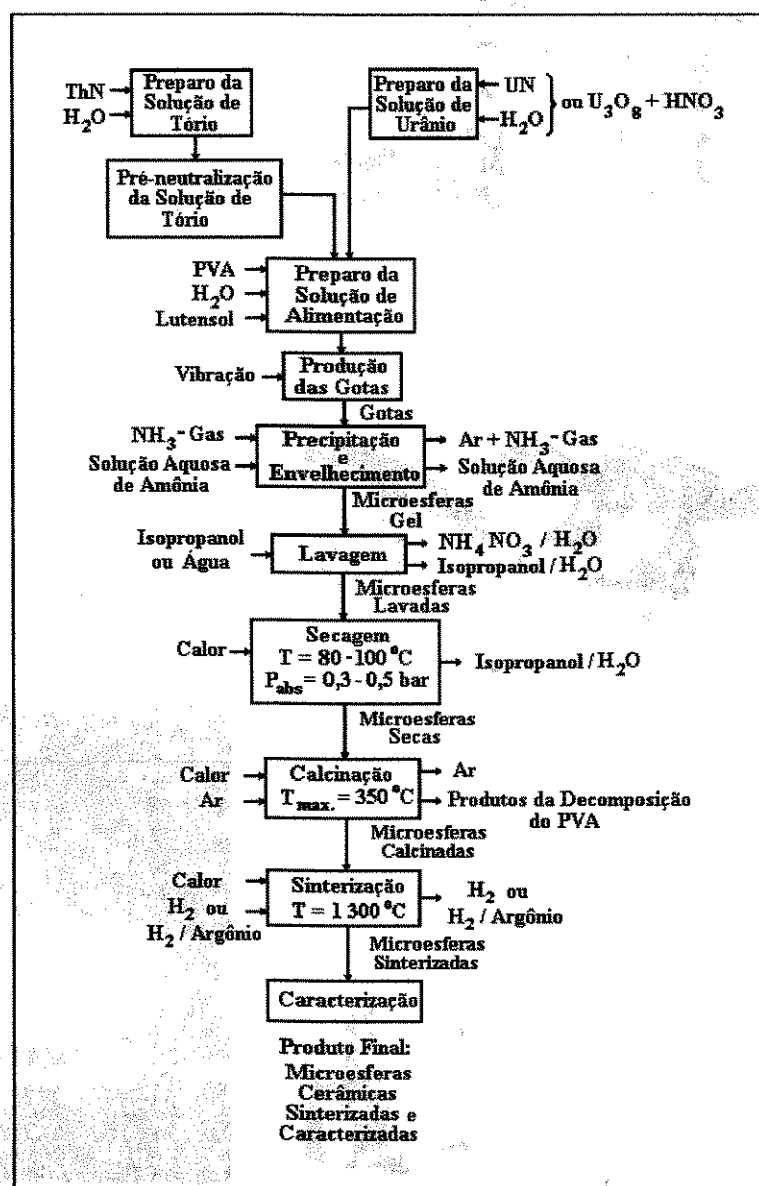
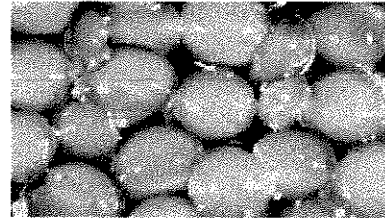
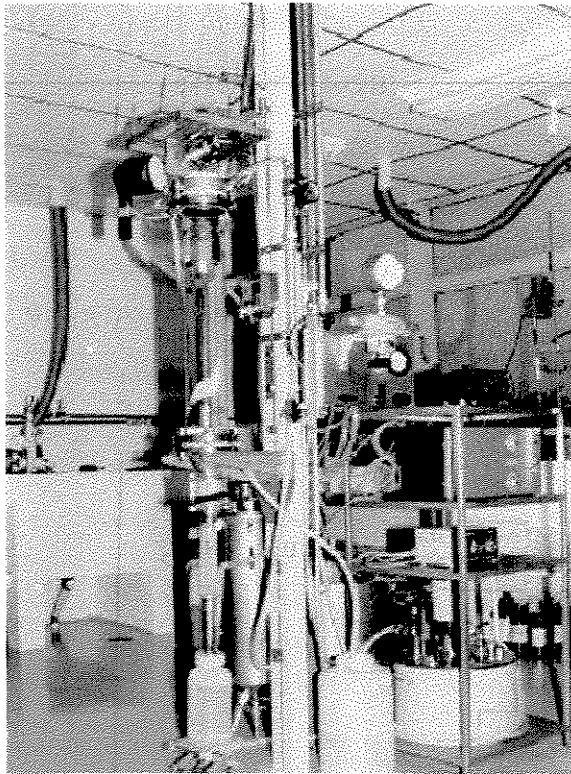
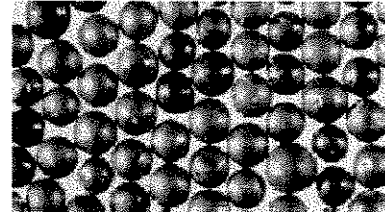


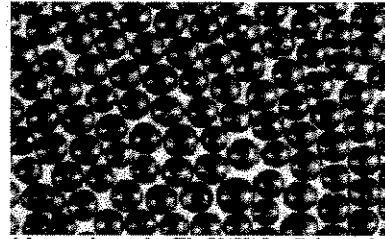
Figura 3.1 - Fluxograma do processo sol-gel de produção de microesferas combustíveis.



*Microesferas Gel de  $(Th, 5\%U)O_2$*

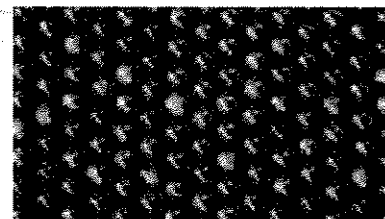
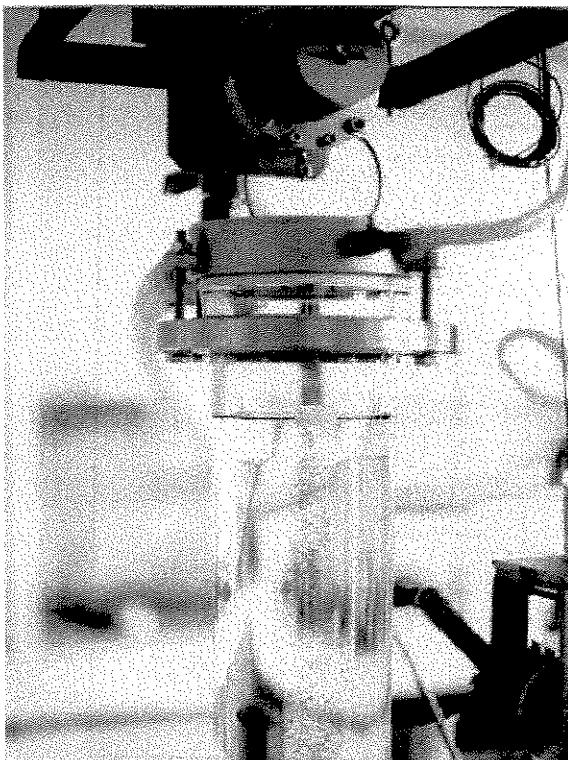


*Microesferas de  $(Th, 5\%U)O_2$  Secas*



*Microesferas de  $(Th, 5\%U)O_2$  Calcinadas*

Figura 3.2 - Coluna de processamento sol-gel de microesferas combustíveis.



*Microesferas de  $(Th, 5\%U)O_2$  Sinterizadas*

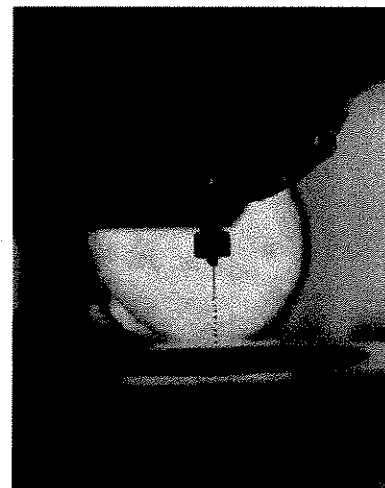


Figura 3.3 - Precipitação de microesferas de urânio e tório.

A instalação permite processar até 1 Kg de metal pesado de cada vez, o que corresponde a 5 litros de solução de alimentação, cuja concentração é de 200 gramas de metal pesado (Th+U) por litro.

Inicialmente são os sais de tório e urânio dissolvidos em água deionizada com concentrações de 398 g/litro e 138 g/litro respectivamente. A seguir é a solução de nitrato de tório submetida a uma pré-neutralização a quente ( $60^{\circ}\text{C}$ ) com hidróxido de amônio, seguida de uma etapa de concentração por evaporação, na instalação mostrada na Figura 3.4, até um pH bem próximo do limiar de precipitação ( $\text{pH}=4$ ). Isto para que na etapa de precipitação seja formada, ao reagir a gota com o gás amônia, uma película o mais grossa possível para evitar esfacelamento ou deformação da gota ao chocar com a superfície da solução de hidróxido de amônio contida na coluna onde as microesferas são coletadas.

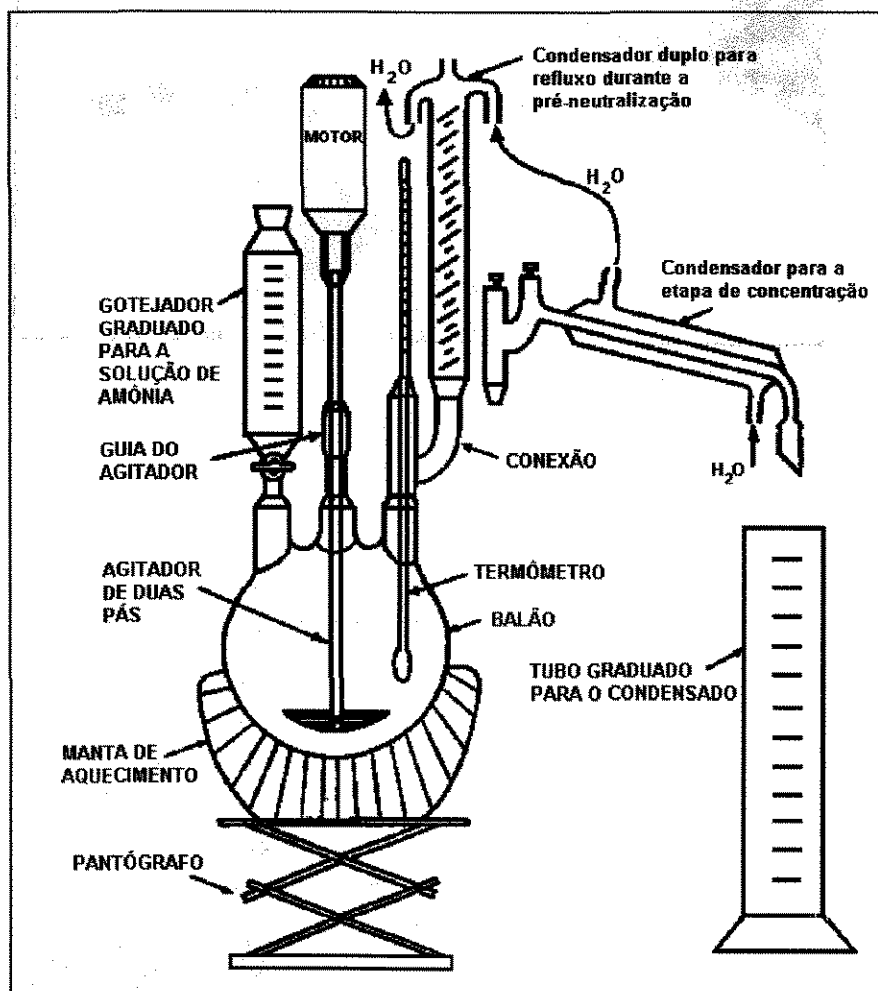


Figura 3.4 - Montagem para a pré-neutralização da solução de nitrato de tório.

As soluções são então misturadas na proporção desejada, no caso presente, 95% de tório e 5% de urânio em peso (Figura 3.5).

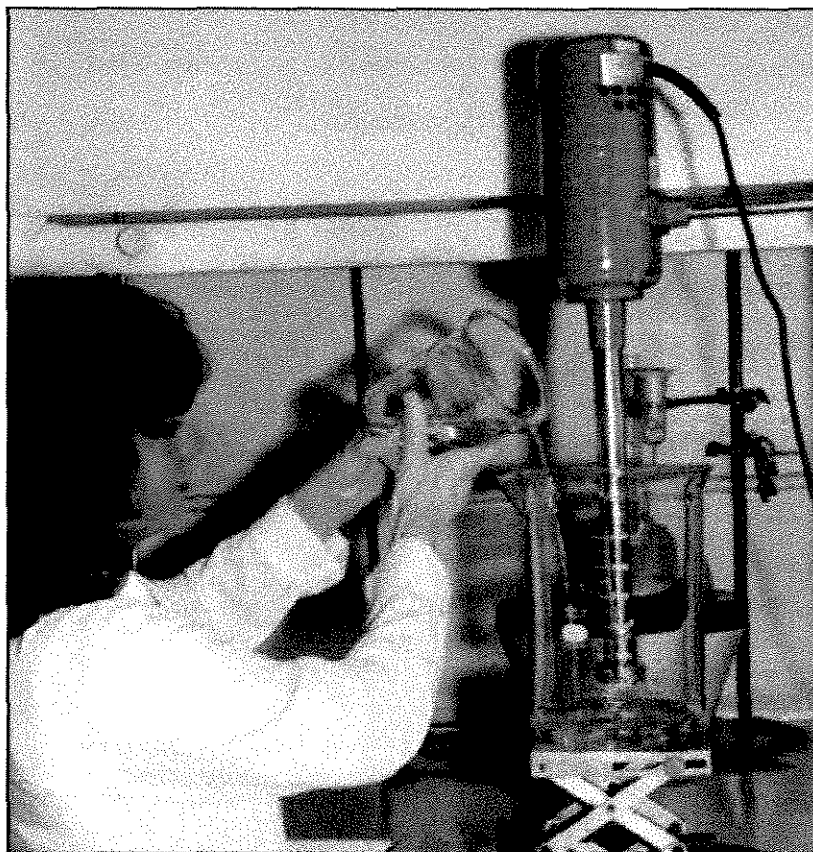


Figura 3.5 - Mistura dos componentes da solução de alimentação sob alta rotação.

Adiciona-se uma solução auxiliar de álcool polivinílico (concentração de 80 g/l), na proporção de 30 gramas de solução por litro para aumentar a viscosidade da solução, e fuligem formadora de poros, na proporção de 30 g/litro. Utiliza-se um agitador de alta rotação (Ultraturrax) para se obter uma boa suspensão da fuligem na solução. Adiciona-se ainda 10 g/l de Lutensol A-8 fornecido pela Basf para diminuição da tensão superficial e 50 g/l de álcool etílico (ou de álcool tetrahidrofurfurílico) para evitar aglomeração da fuligem o que entupiria eventualmente o bocal. Todos esses aditivos auxiliares possuem grau de pureza PA.

A solução é então transferida para o recipiente de parede dupla da instalação (Figura 3.6), a qual possui um agitador helicoidal para manutenção da fuligem em suspensão, e na sua câmara externa circula-se água aquecida a 35°C, fornecida por um termostato para se temperar a solução na temperatura ideal de precipitação.

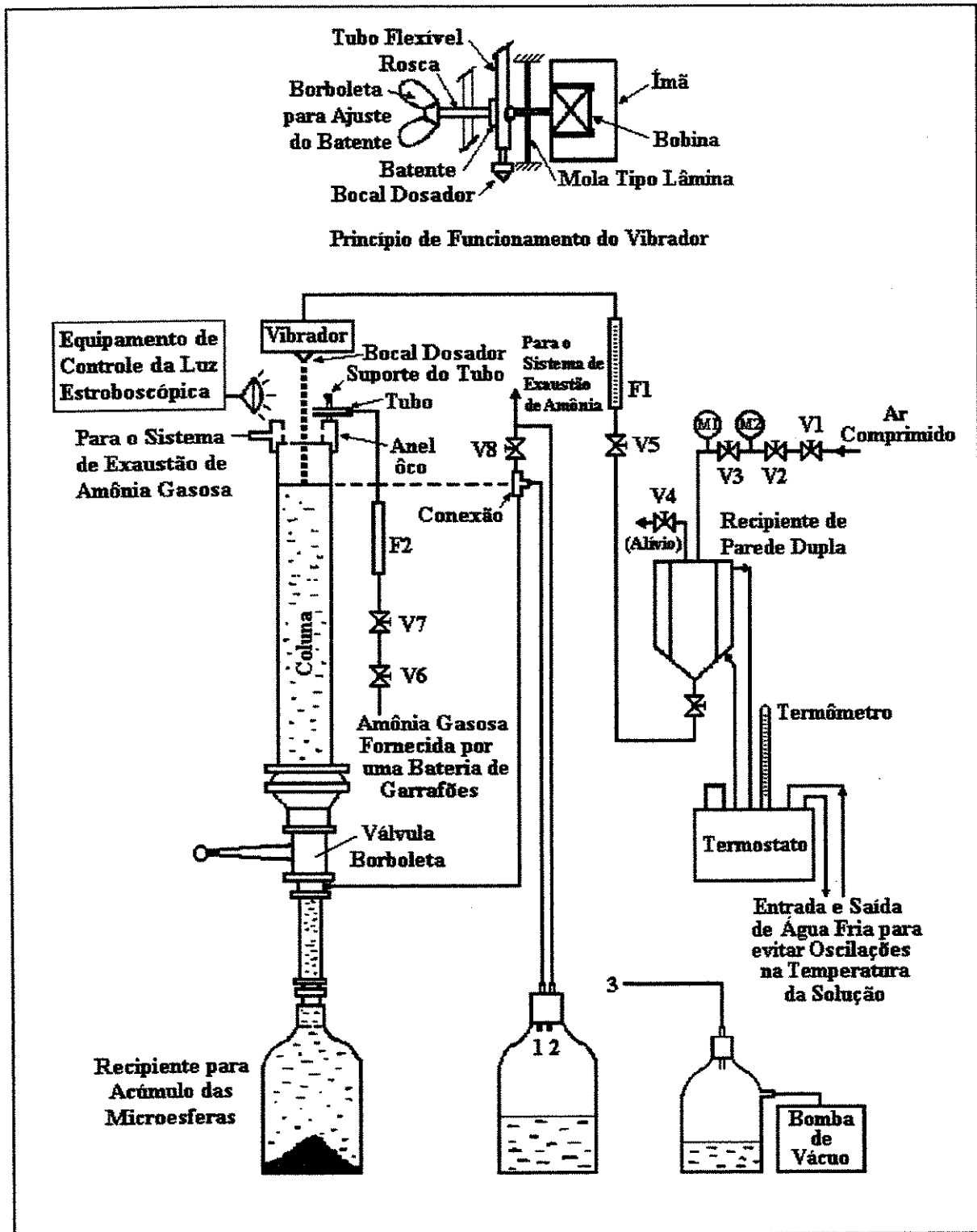
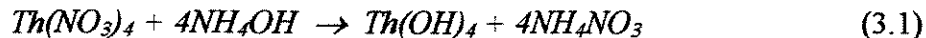


Figura 3.6 - Esquema da instalação de processamento sol-gel de microesferas combustíveis.

O recipiente é fechado e então pressurizado com ar comprimido, com a pressão sendo controlada por duas válvulas. Uma pré-válvula para ajuste grosso, e uma outra de ajuste fino através da qual se controla a pressão no recipiente, de modo a se ter a vazão que corresponda ao diâmetro desejado para a microesfera. A solução sai através de mangueira de neoprene pelo fundo do recipiente de parede dupla, passa por uma válvula de bloqueio e um fluxômetro para monitoração da vazão, e é aplicada a um cabeçote vibrador. Este cabeçote possui um bocal por onde sai a solução e um eletroíma excitado por um gerador de frequência (onda senoidal ou dente de serra), que estimula a decomposição do jato em gotas isoladas logo na saída do bocal. O bocal é intercambiável com outros de diferentes diâmetros (um jogo de bocais), para possibilitar variar o tamanho da microesfera (ou gota). Utilizou-se uma frequência de 1.200 Hertz o que corresponde a 1.200 gotas por segundo. O processo possibilita produzir gotas com diâmetros variando de décimos de milímetros até alguns milímetros. As microesferas utilizadas no presente trabalho foram produzidas para se ter um diâmetro de cerca de 700  $\mu\text{m}$  no estado gel, resultando após a calcinação em microesferas com diâmetro em torno de 270  $\mu\text{m}$ .

Logo abaixo da saída do bocal, na boca da coluna, é estabelecida uma atmosfera de gás amônia para que as gotas endureçam, injetando-se o gás diretamente sobre as gotas através de um tubo, sendo o gás exaurido através de um anel oco, com vários furos na sua face interna, fixado na boca da coluna e conectado a um sistema de exaustão. Ao reagir com o gás, forma-se na gota uma capa (película) externa endurecida, e com isso a gota e a sua forma esférica são preservadas no choque que ocorre logo a seguir com a superfície da solução de hidróxido de amônio contida na coluna onde são coletadas e com a qual a reação de precipitação se completa. As microesferas acumulam em um recipiente acoplado à extremidade inferior da coluna, que é desacoplado quando a precipitação está concluída. Para isto existe uma válvula do tipo esfera para bloquear a solução de amônia da coluna. A instalação possui ainda uma lâmpada estroboscópica para se ver as gotas como se estivessem paradas a fim de se verificar se estão sendo produzidas com perfeição.

De uma maneira simplificada pode-se representar as reações que ocorrem através das seguintes equações:





### 3.1.2 - Lavagem

Para a retirada do nitrato de amônio que destruiria as microesferas no tratamento térmico de calcinação caso nelas permanecesse, são feitas sucessivas lavagens (normalmente quatro são suficientes), com água deionizada no equipamento mostrado na Figura 3.7, que imprime intensa movimentação no recipiente que contém as microesferas durante uma hora em cada lavagem.

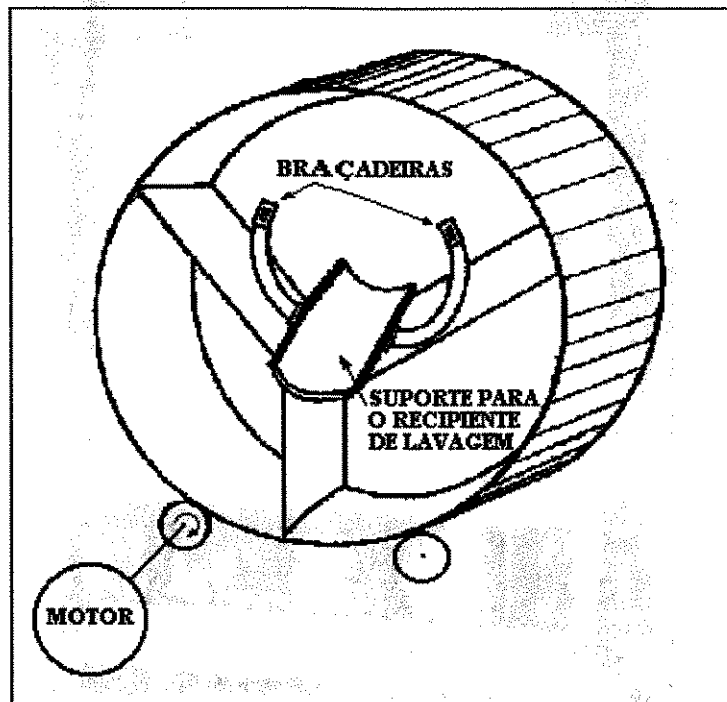


Figura 3.7 - Equipamento para lavagem de microesferas.

São feitas tantas lavagens quantas necessárias forem, até que não haja mais presença de nitrato na água de lavagem, sendo isto verificado através do teste do anel marrom. Este teste é feito após a quarta lavagem tomando-se uma alíquota da água de lavagem (cerca de  $2\text{ cm}^3$ ) em um pequeno tubo de ensaio ( $25\text{ cm}^3$ ) adicionando-se cerca de  $1\text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico diluído a fim de se obter uma solução ácida. Adiciona-se então cerca de  $2\text{ cm}^3$  de uma solução saturada de  $\text{FeSO}_4$ , agitando-se em seguida. Toma-se então  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e lentamente adiciona-se à solução de uma maneira tal que o ácido escoe pela parede do tubo de ensaio e vá para o fundo, já que é mais denso. Na interface das duas fases aparece um anel de cor marrom no caso de haver nitrato na água de lavagem. Deve-se neste caso prosseguir com as lavagens até que não se encontre mais nitrato de amônio na água de lavagem. A batelada pode então ser liberada para a etapa de secagem.

### 3.1.3 - Secagem

Emprega-se estufa de ar circulante operando a 160°C por 15-16 horas, sendo as microesferas colocadas em bandeja de aço de aço inoxidável com fundo de tela para escoar previamente a água de lavagem (Figura 3.8).

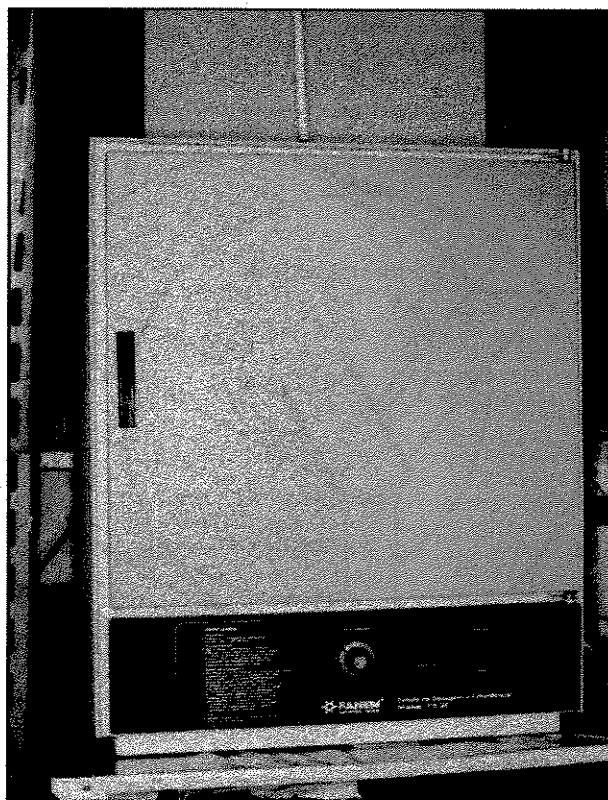


Figura 3.8 - Secagem de microesferas em estufa de ar circulante.

### 3.1.4 - Calcinação

Inicialmente as calcinações foram realizadas de uma maneira estática em bandejas empilhadas no interior de um forno tipo mufla (Figura 3.9). As primeiras bateladas foram calcinadas duas vezes a 700°C por 24 horas cada vez. Este tratamento foi então simplificado passando-se a calcinar a 850°C por 3 horas, e apenas uma vez.

Posteriormente, por razões a serem explanadas no capítulo 5, passou-se a fazer as calcinações de uma forma dinâmica, em uma câmara de inonel (FERREIRA, MIRANDA & ASSIS, 1986; FERREIRA & MIRANDA, 1988; ASSIS, FERRAZ, FERREIRA et al., 1987), projetada para ser adaptada a um forno mufla convencional (Figuras 3.10 e 3.11).



Figura 3.9 - Calcinação de microesferas em bandejas e forno mufla.

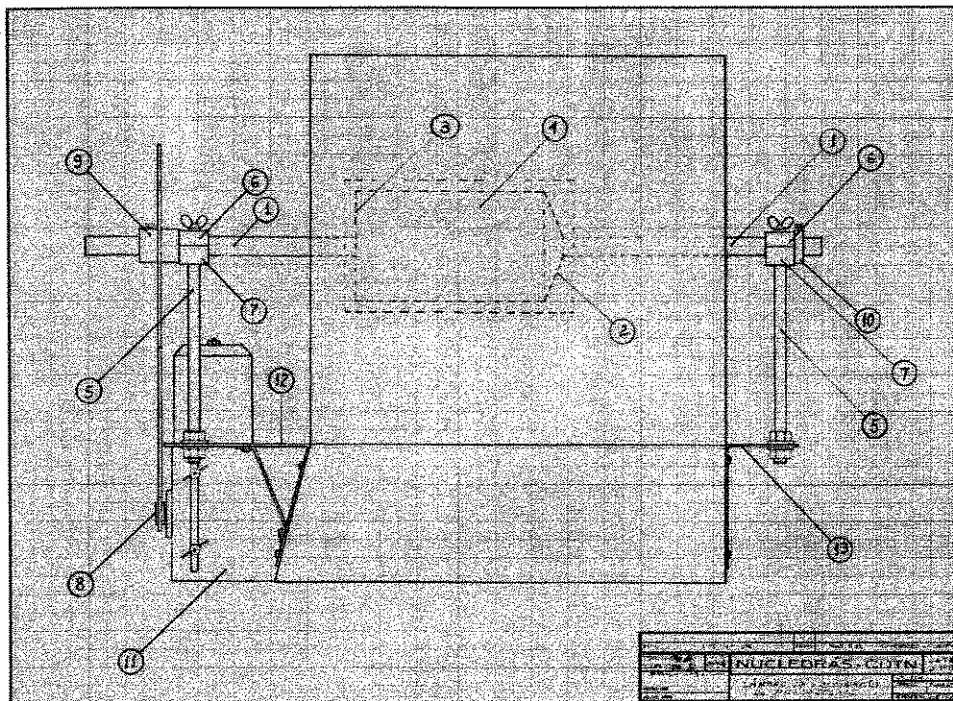


Figura 3.10 - Projeto de câmara rotativa para calcinação de microesferas.

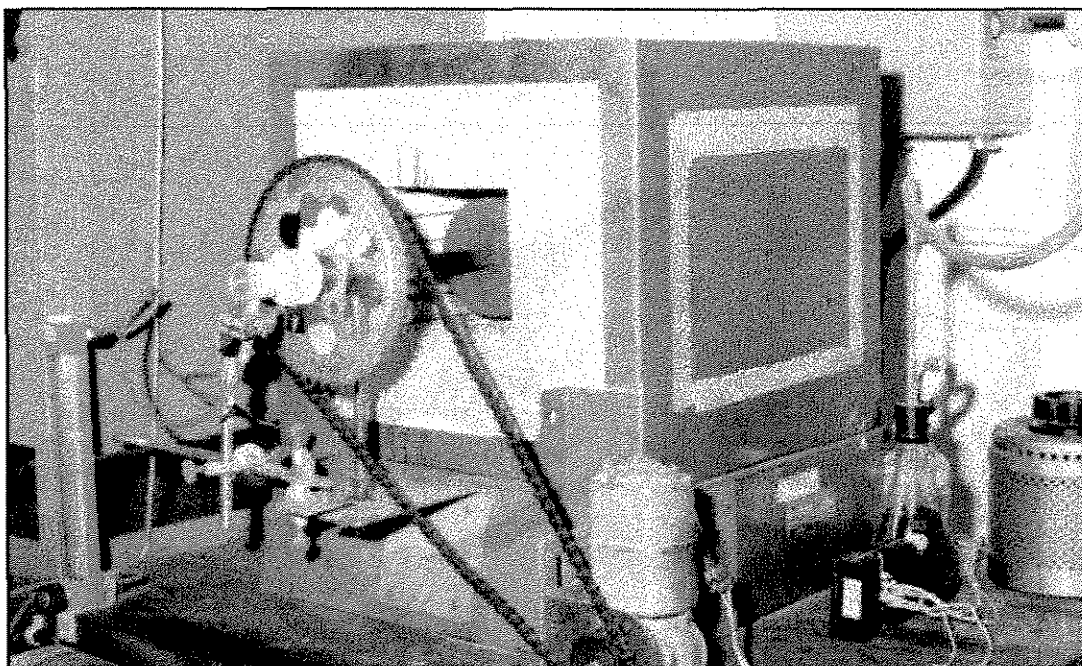


Figura 3.11 - Calcinação de microesferas em câmara rotativa de inonel.

As últimas bateladas foram calcinadas a temperaturas mais elevadas ( $950-1.100^{\circ}\text{C}$ ), a fim de diminuir a superfície específica das microesferas, com a finalidade de corroborar o presente modelo e otimizar a microestrutura do combustível  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ .

Os parâmetros de calcinação específicos de cada batelada estão discriminados nas respectivas tabelas de dados das microesferas (Capítulo 4).

## 3.2 - Fabricação das Pastilhas - Peletização

### 3.2.1 - Prensagem

Para a fabricação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  foi desenvolvido um sistema para compactação para ser acoplado a um modelo especial de prensa hidráulica fabricada sob encomenda e obtida a partir de modificações em um modelo padrão de prensa tipo “C”, mostrada na Figura 3.12. A Firma Ângelo Ciola & Filhos de São Paulo-S.P. se dispôs a modificar o seu modelo padrão, tendo cumprido todas as especificações. Desenvolveu-se nas Oficinas do CDTN os processos de fabricação dos componentes do sistema, resultando no equipamento mostrado na Figura 3.13.

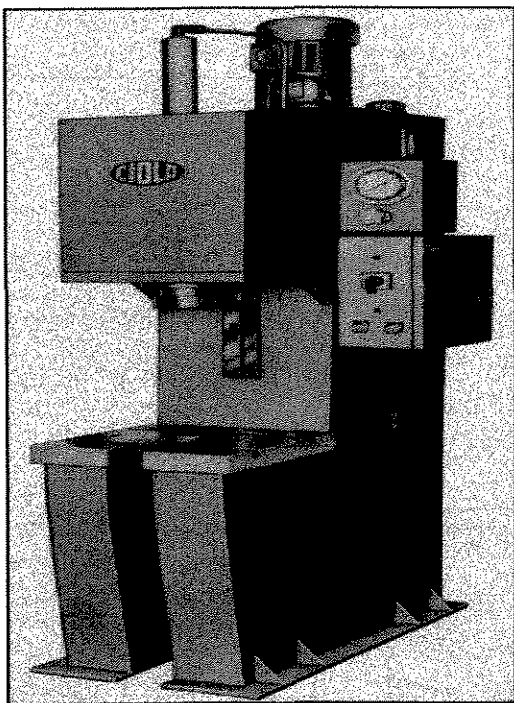


Figura 3.12 - Modelo padrão de prensa hidráulica tipo "C".

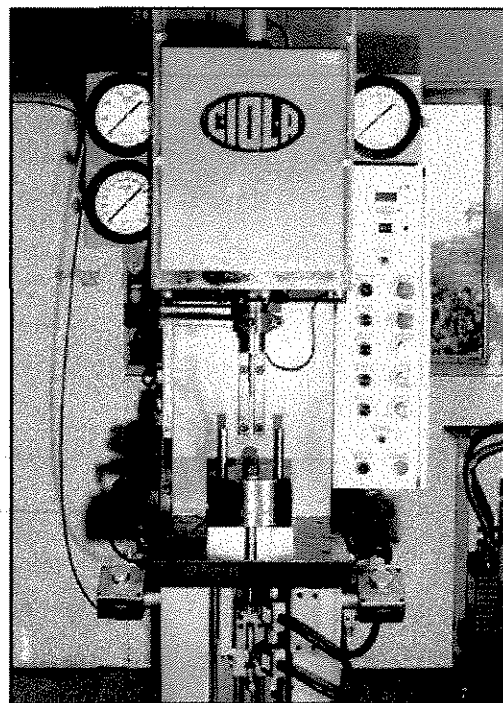


Figura 3.13 - Modelo especial de prensa hidráulica para fabricação de pastilhas combustíveis.

Este equipamento, desenvolvido originalmente para fabricação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  (Figura 3.14) destinadas ao "Programa Conjunto de Irradiação NUCLEBRÁS-KWU-KFA" (FERREIRA, 1979-1995), foi utilizado também para fabricação das pastilhas de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  para o "Programa do Tório", tendo-se revelado perfeitamente adequado, não só para a prensagem de pó de  $\text{UO}_2$  ex-AUC e de microesferas de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , mas também para inúmeros outros materiais cerâmicos, nucleares e não-nucleares.

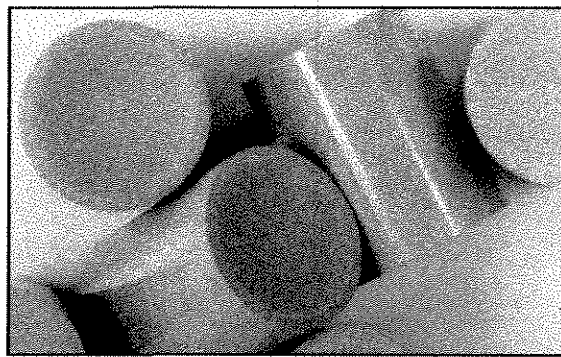
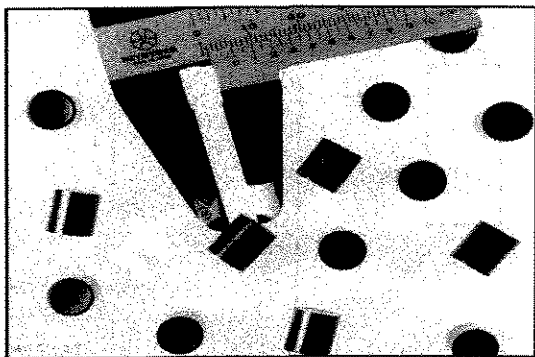


Figura 3.14 - Pastilhas de dióxido de urânio para testes de irradiação e de óxido misto de tório e urânio -  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ .

A capacidade do equipamento é de 10 toneladas, o que corresponde para o diâmetro do punção utilizado (1,108 cm), a uma pressão de compactação máxima de 1.127 MPa.

Possui punção inferior fixo (Figura 3.15), mas sendo flutuante a matriz de compactação, consegue-se o chamado duplo efeito, isto é, graus idênticos de compactação, tanto na região superior, quanto na região inferior da pastilha, evitando-se assim que as pastilhas fiquem cônicas após a sinterização. Em outras palavras consegue-se obter simetria no gradiente de densidade ao longo da pastilha (Figura 3.16).

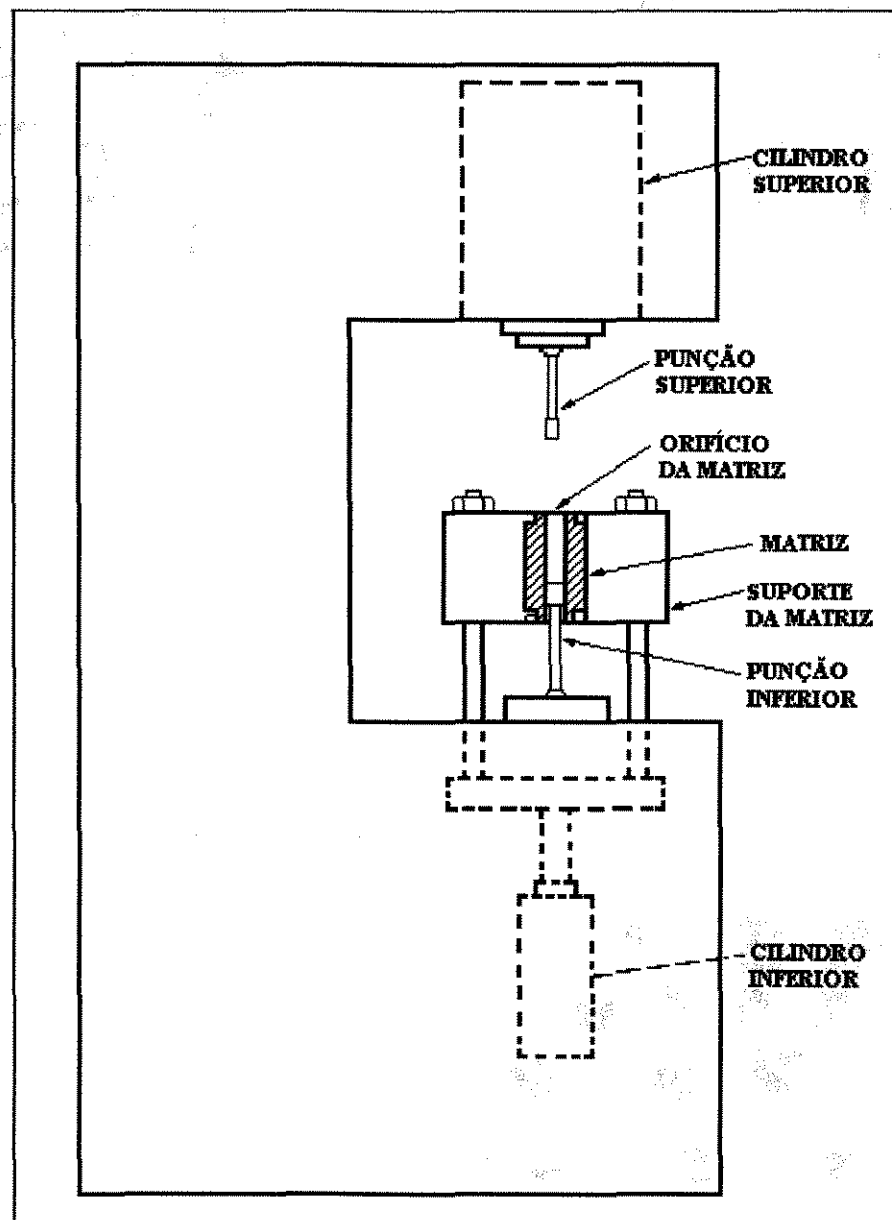


Figura 3.15 - Sistema para fabricação de pastilhas combustíveis.

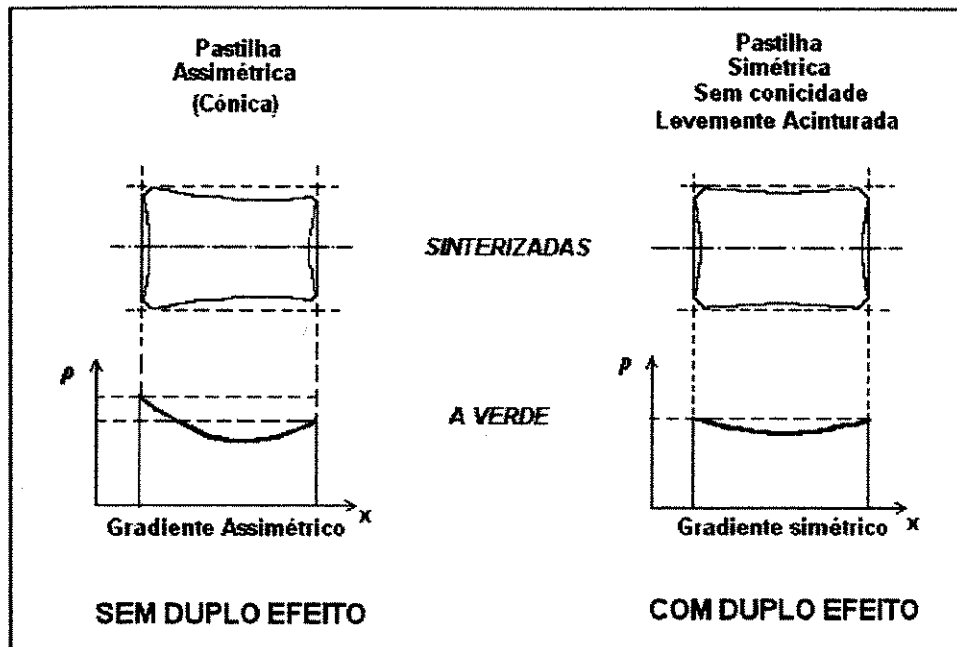


Figura 3.16 - Perfis de densidade ao longo da pastilha a verde fabricada com e sem duplo efeito e conseqüências na pastilha após a sinterização.

Para evitar o fenômeno de laminação na extração das pastilhas de dentro da matriz de compactação, o equipamento possibilita que a extração seja feita com a pastilha submetida a uma carga reduzida, ajustável na faixa de 100 a 200  $\text{Kgf/cm}^2$ , de modo a retardar a respiração que ocorre na pastilha quando sai de dentro da matriz. Este artifício, juntamente com a conicidade existente na boca da matriz, evita a ocorrência de laminação (Figura 3.17).

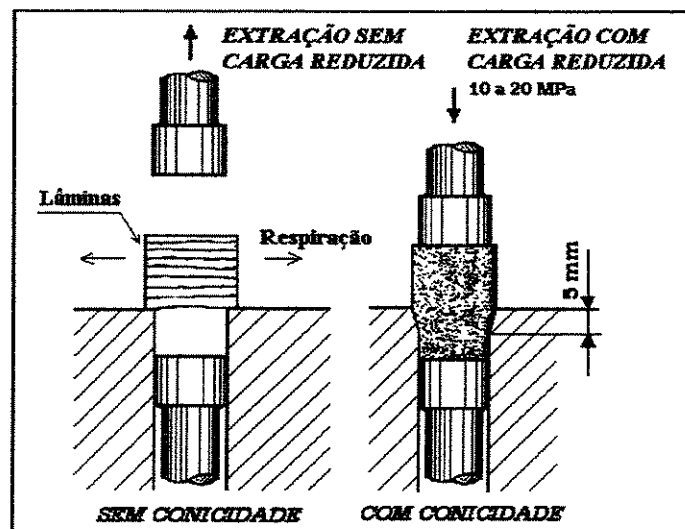


Figura 3.17 - Causa da ocorrência de laminação e artifícios para evitá-la.

A lubrificação da matriz é feita automaticamente pelo punção inferior através do qual é injetado óleo fornecido por um recipiente pressurizado com ar comprimido, com a quantidade de óleo sendo ajustada em uma válvula agulha (Figura 3.18).

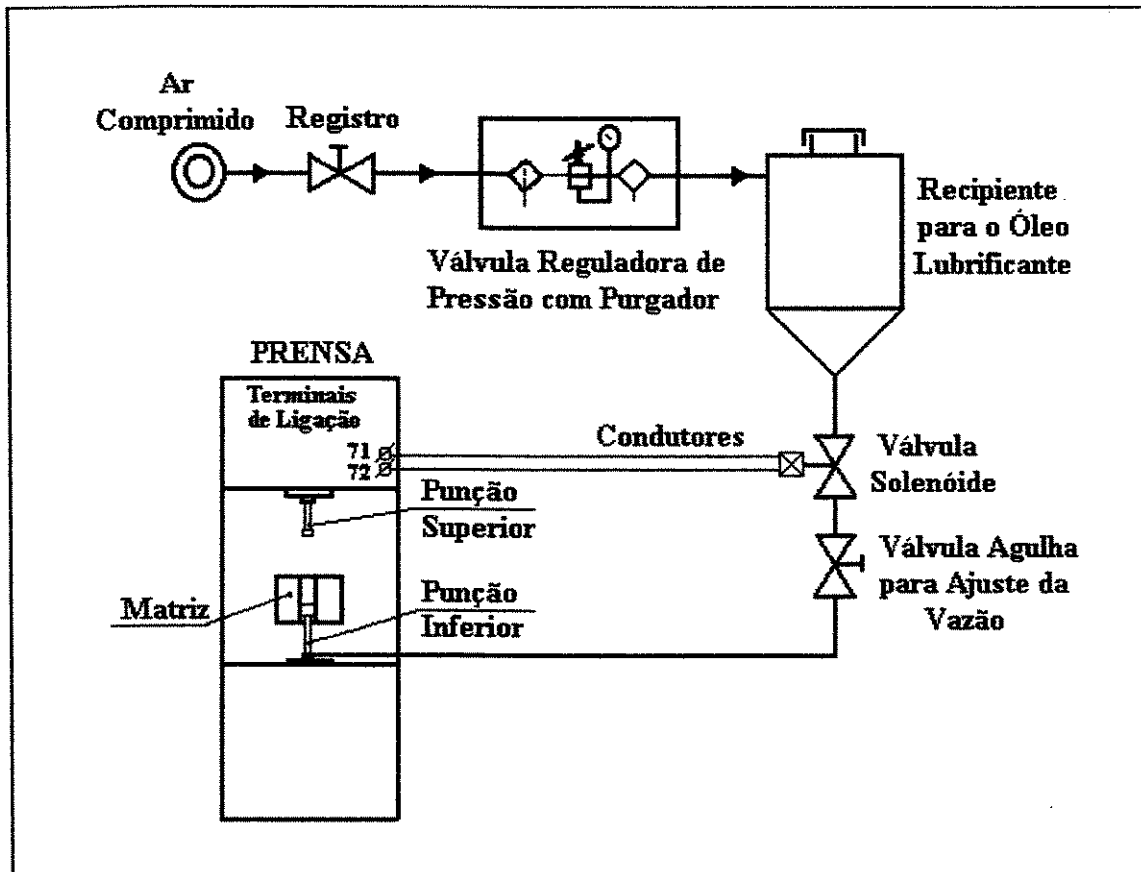


Figura 3.18 - Sistema de lubrificação automática da matriz de compactação.

O óleo é liberado por uma válvula solenóide que se abre durante o percurso da matriz de volta para a sua posição de carregamento, resultando numa fina camada de óleo ao longo de sua parede. Esta é de metal duro (Vidia), fabricada com uma liga de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto, com elevada resistência ao desgaste e possuindo grau de acabamento lapidado com rugosidade média  $R_a$  melhor que  $0,01 \mu\text{m}$ . A Figura 3.19 mostra o ciclo de prensagem do sistema.

O processo apresenta, relativamente à densidade das pastilhas, uma elevada repetitividade, da ordem de um centésimo de grama por centímetro cúbico ( $0,01 \text{ g/cm}^3$ ), suficiente para cumprir a especificação do combustível de  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  que tolera uma flutuação dentro de uma faixa de  $0,35 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_s = 9,50^{+0,15}_{-0,20} \text{ g/cm}^3$ ).



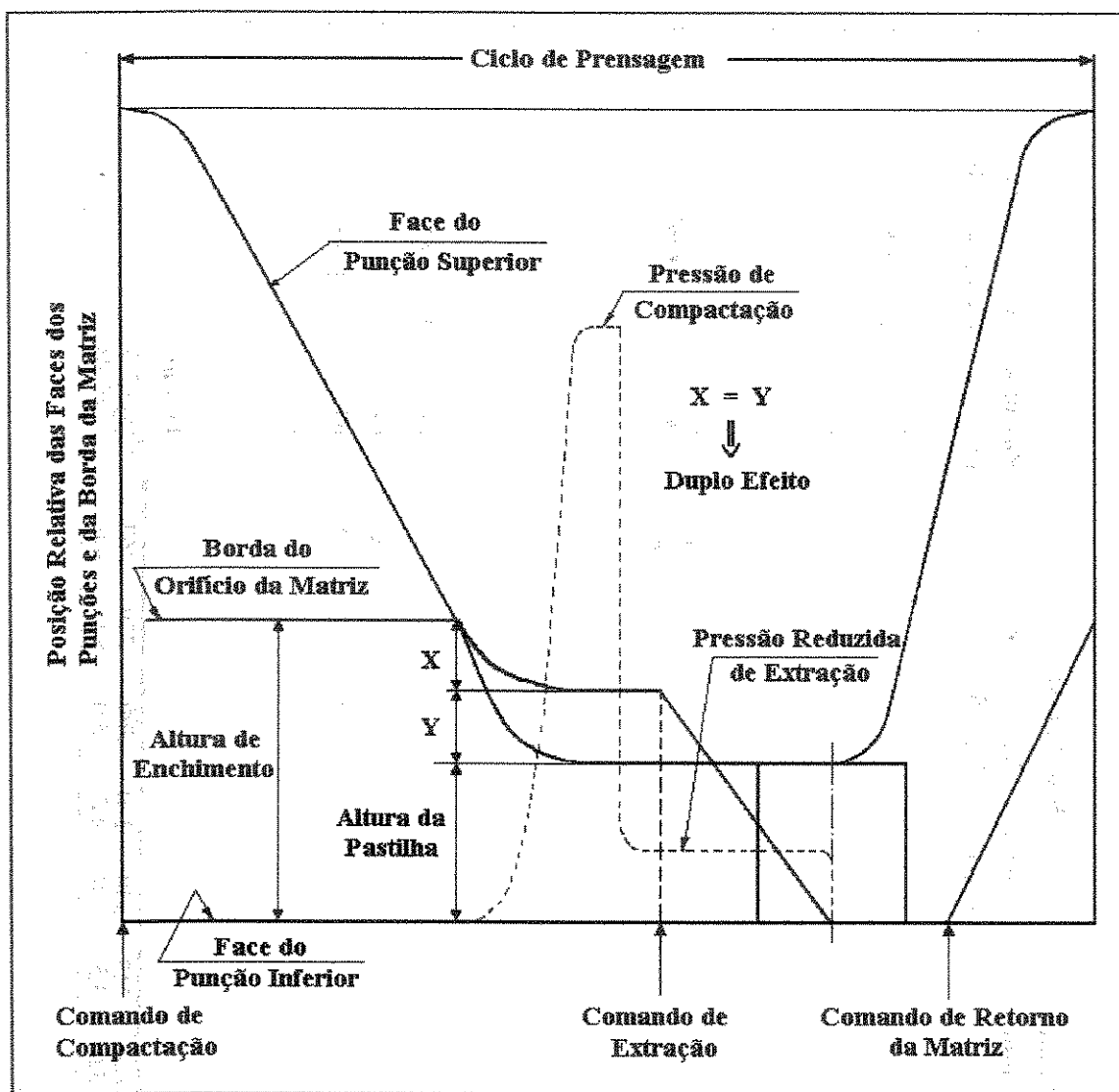


Figura 3.19 - Ciclo de prensagem.

Para cada batelada foram realizados pré-testes de peletização, variando-se a pressão em uma faixa bastante extensa para obtenção das curvas características de peletização correspondentes, fabricando-se pastilhas com valores crescentes e inteiros da pressão.

Todas as pastilhas foram caracterizadas quanto a densidade a verde, medindo-se o diâmetro e a altura, sempre dois minutos cronometrados após a sua extração da matriz de compactação. Isto para se ter uma uniformidade no processo, já que um estudo realizado a respeito da "respiração" da pastilha revelou que a sua respiração praticamente cessa após decorrido este tempo conforme mostrado na Figura 3.20.

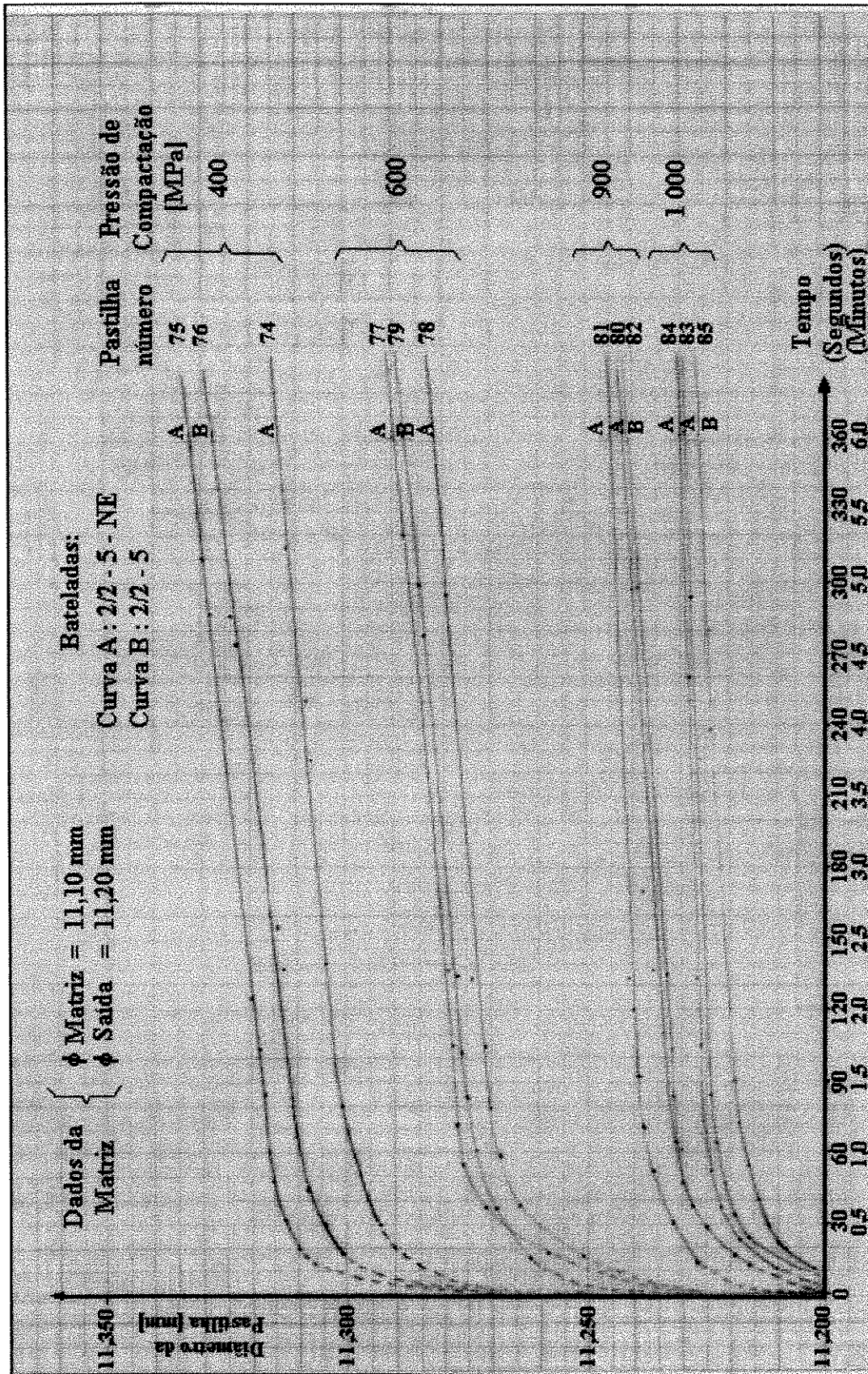


Figura 3.20 - Respiração da pastilha ao sair da matriz.

### 3.2.2 - Sinterização

Para as sinterizações, utilizou-se um forno com resistência de Platina / 50% Ródio, importado da Firma Astro-Industries & Co., Califórnia-USA, mostrado na Figura 3.21, sendo as pastilhas sinterizadas no interior de um tubo de alumina recristalizada (Alsint 710 / 99,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



Figura 3.21 - Forno para sinterização de pastilhas.

Projetou-se uma linha de gás e tampas para o tubo com vedações a base de “O’rings” que permitem realização de vácuo no tubo, para purga-lo mais facilmente, e o estabelecimento de atmosfera controlada de gás hidrogênio no seu interior. Projetou-se o bote de sinterização de molibdênio a dois níveis que permitem sinterizar até 100 pastilhas por corrida, mostrado na Figura 3.22. As sinterizações foram todas realizadas a 1.700°C por duas horas em atmosfera de argônio/4% de hidrogênio, e conforme o ciclo mostrado na Figura 3.23 (Taxa de aquecimento de cerca de 10°C/minuto).



Figura 3.22 - Carregamento do forno com bote de sinterização de molibdênio contendo pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ .

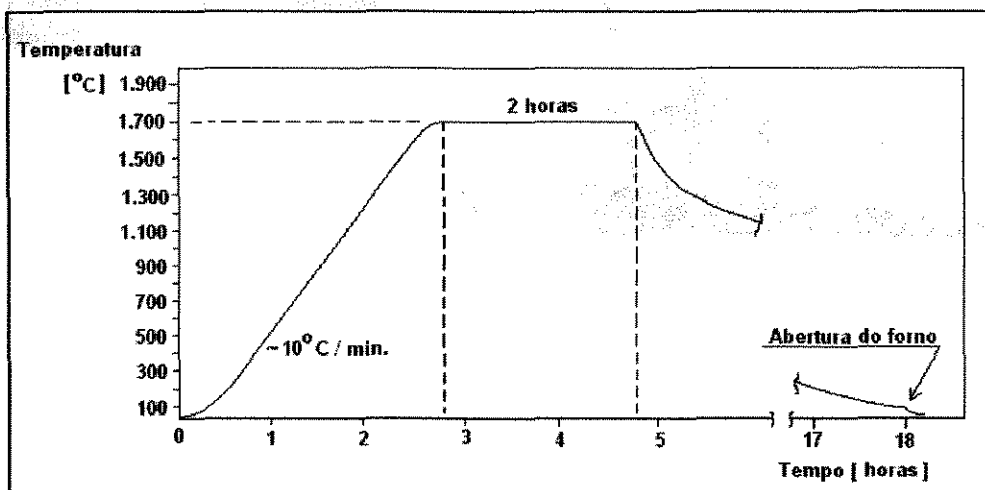


Figura 3.23 - Ciclo de temperatura de sinterização das pastilhas combustíveis.

### 3.2.3 - Retificação

Utilizou-se o modelo especial de retificadora “Centerless” mostrada nas Figuras 3.24 e 3.25, fornecida sob encomenda, pela Firma Boneli de Piracicaba-S.P.

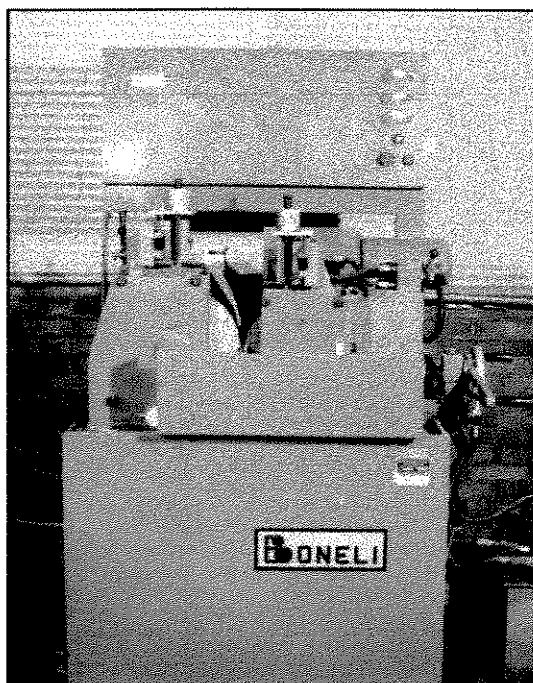


Figura 3.24 - Modelo especial de retífica sem centros para retificação de pastilhas.

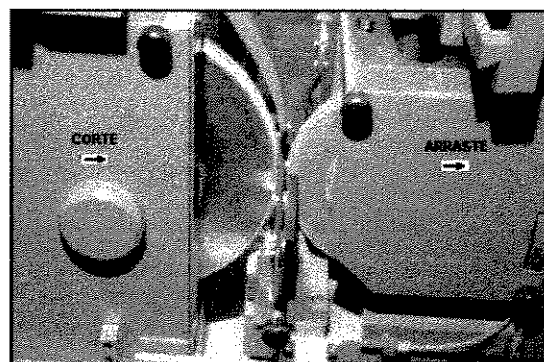


Figura 3.25 - Detalhes da régua e rebolos da retífica.

As pastilhas são colocadas uma a uma sobre a régua de vídia (carregamento manual), e introduzidas entre os rebolos com o auxílio de uma pinça. Desloca-se o rebolo de arraste de encontro à pastilha a qual é então levemente desbastada pelo rebolo de corte, transladando e girando ao longo da régua até sair do outro lado dos rebolos. A pastilha tende a ser girada velozmente pelo rebolo de corte mas o rebolo de arraste sendo de borracha e girando a uma velocidade bem menor que o de corte, exerce uma frenagem sobre ela de modo que o rebolo de corte a desbaste. Além disso determinadas inclinações do eixo do rebolo de arraste em relação ao eixo do rebolo de corte produzem sobre a pastilha uma componente de translação para que ela deslize ao longo da régua por entre os rebolos até sair do outro lado dos mesmos.

Ao invés de rebolo de carbetto de silício, empregou-se rebolo de corte diamantado fornecido pela Firma Winter do Brasil/S.P., que possibilita alcançar acabamento superficial dentro do especificado para a pastilha retificada (Rugosidade média  $Ra < 2 \mu m$ ). A flutuação máxima observada nos diâmetros das pastilhas retificadas foi de apenas  $1 \mu m$ , bem menor que a tolerância permitida pela especificação que é de  $\pm 10 \mu m$ .

### 3.3 - Caracterização das Microesferas

#### 3.3.1 - Resistência à Fratura

Para estudar o comportamento das microesferas em ensaios de compressão foi desenvolvido um método utilizando um equipamento da firma Instron para ensaios de tração e compressão, trabalhando em regime de compressão, e o par de punções mostrados nas Figuras 3.26 e 3.27.

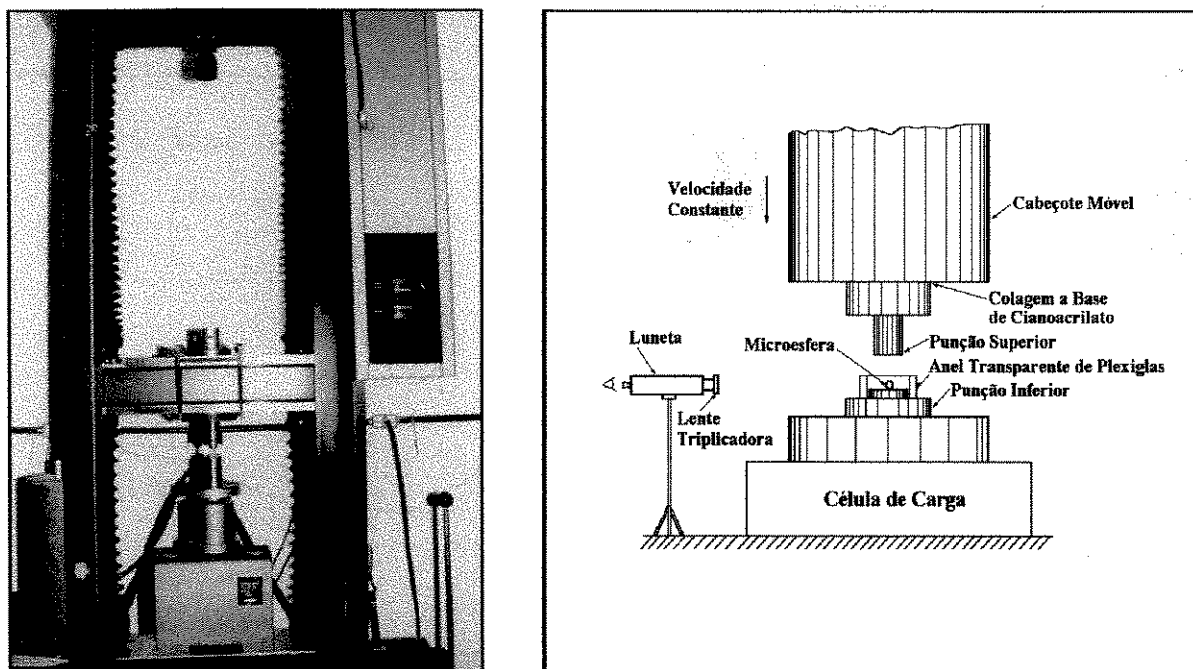


Figura 3.26 - Sistema para ensaios de resistência à fratura em microesferas combustíveis.

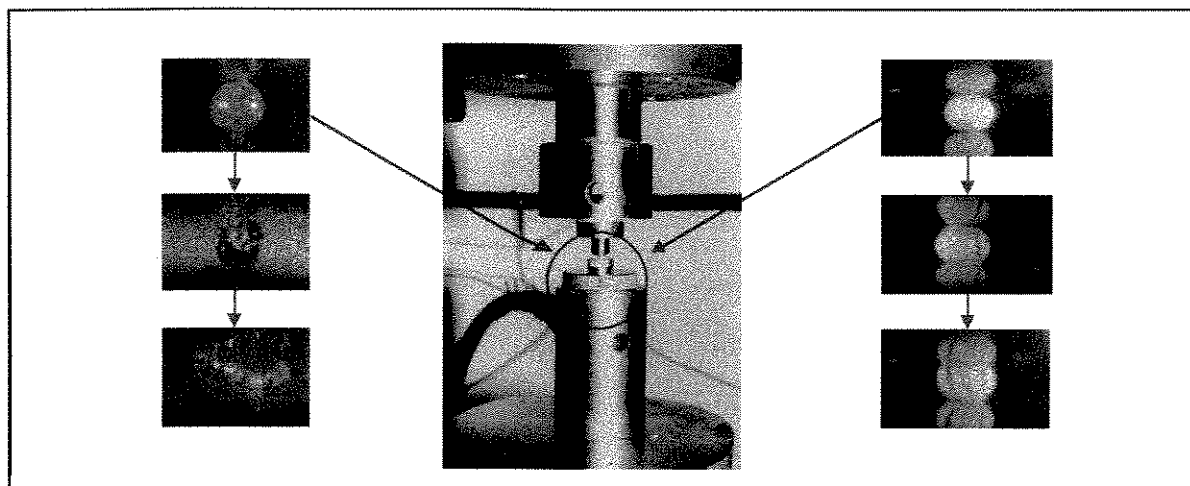


Figura 3.27 - Conjunto de punções para ensaios de resistência à fratura em microesferas.



Um anel de acrílico evita que fragmentos das microesferas que fossem lançados viessem a contaminar o equipamento ou o piso do laboratório, ao mesmo tempo em que permite a observação da microesfera sendo esmagada (Figura 3.28). Registros típicos obtidos foram mostrados nas Figuras 1.1, 1.2, e 1.4 do Capítulo 1.

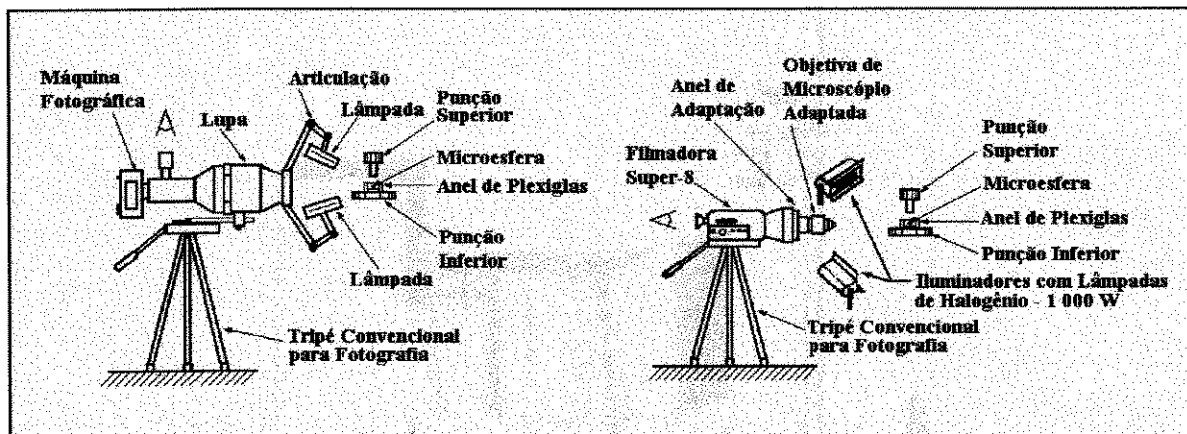


Figura 3.28 - Sistemas para observação, fotografia e filmagem de microesferas sendo submetidas a ensaios de resistência à fratura.

### 3.3.2 - Densidade Aparente

Inicialmente utilizou-se uma proveta graduada com cerca de 1 cm de diâmetro para medição do volume de microesferas e balança analítica ( leitura  $10^{-4}$  gramas ) para determinação do peso correspondente. Como este método apresentou baixa repetitividade, com flutuações da ordem de décimos de  $\text{g/cm}^3$ , o que não permitia uma comparação das diversas bateladas entre si em termos desta propriedade, procurou-se criar um método alternativo, tendo sido então desenvolvido um outro método semelhante ao anterior e batizado de “Método da Pipeta”. Escolheu-se uma pipeta que tivesse diâmetro bem menor que a proveta ( $\sim 0,3$  cm), de modo que, através também de um carregamento da mesma com as microesferas de uma maneira bem lenta e contínua, a repetitividade do método fosse melhorada. A extremidade da pipeta foi obstruída com teflon, e dois funis colocados em série resultaram no sistema mostrado na Figura 3.29, o qual levou a uma sensível melhoria no método (repetitividade da ordem de  $0,001 \text{ g/cm}^3$ ). Uma comparação entre medidas realizadas na Nukem com um equipamento a mercúrio que mede a densidade da microesfera e com uma pipeta idêntica fornecida pelo CDTN resultou em uma razão entre a densidade aparente e a densidade da microesfera igual a 0,63.

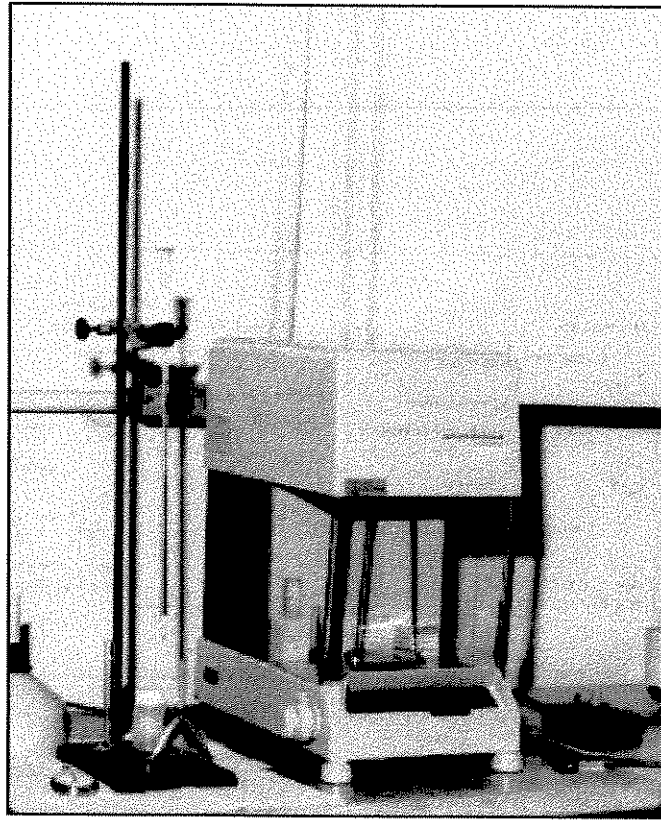


Figura 3.29 - Método da pipeta para medição de densidade aparente de microesferas.

### 3.3.3 - Superfície Específica

Empregou-se o Método BET e o equipamento mostrado na Figura 3.30.

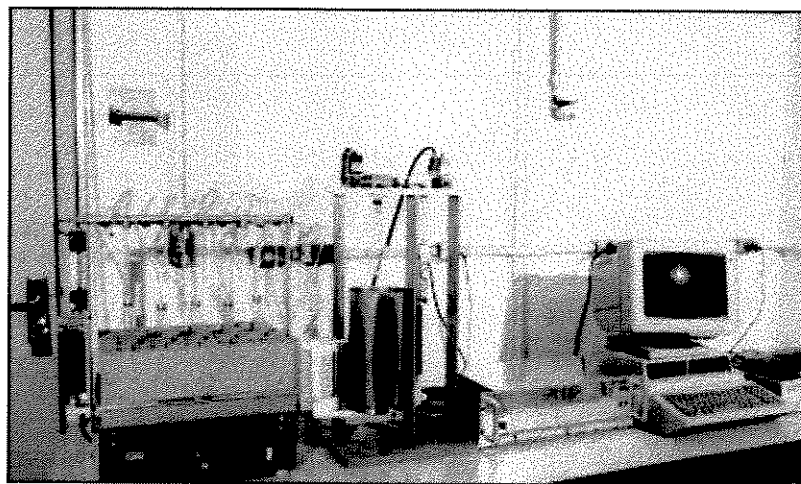


Figura 3.30 - Sistema automático para medição de superfície específica pelo método BET.



### 3.3.4 - Teores de Carbono e de Enxofre

Foi empregado o Método de Combustão Direta e um equipamento da firma Leco modelo WR-12. As análises foram realizadas pela Supervisão de Química e Mineralogia do CDTN.

### 3.3.5 - Microestrutura

Foram empregados os métodos usuais de preparo metalográfico / ceramográfico (embutimento em resina acrílica, lixamento, e polimento com pasta de diamante de até 0,1  $\mu\text{m}$ ) e microscopia ótica e eletrônica de varredura. Utilizou-se um microscópio ótico modelo METALLUX da LEITZ e um microscópio eletrônico modelo JSM-U3 da JEOL.

Outras caracterizações também foram realizadas, tais como medição de diâmetro, estequiometria, verificação dos teores de urânio e tório, etc, mas como o presente modelo não se utiliza dos resultados destas caracterizações, não serão aqui descritos os métodos e procedimentos empregados para essas caracterizações.

## 3.4 - Caracterização das Pastilhas

### 3.4.1 - Densidade da Pastilha a Verde

Para determinação da densidade da pastilha no estado prensado, ou seja, a sua densidade a verde- $\rho_v$ , empregou-se um método geométrico consistindo em medir o diâmetro- $d_v$  e a altura- $h_v$  da pastilha a verde com micrômetro (leitura  $10^{-4}\text{cm}$ ), a massa- $m_v$  através de balança analítica com leitura de  $10^{-4}$  gramas, e aplicar a seguinte fórmula:

$$\rho_v = \frac{m_v}{\frac{\pi d_v^2 h_v}{4}} \quad (3.3)$$

No caso de pastilhas com concavidade basal (dishing) e chanfro, ao invés de faces planas, empregou-se a seguinte fórmula:

$$\rho_v = \frac{m_v}{\frac{\pi \cdot d_v^2 \cdot h_v}{4} - 0,031} \quad (3.4)$$

onde o valor 0,031 corresponde ao somatório dos volumes correspondentes às concavidades basais e chanfros, calculado a partir das dimensões das faces dos puncões, e as medidas de altura foram feitas com paquímetro com leitura de  $10^{-3}$  cm (Figura 3.31).

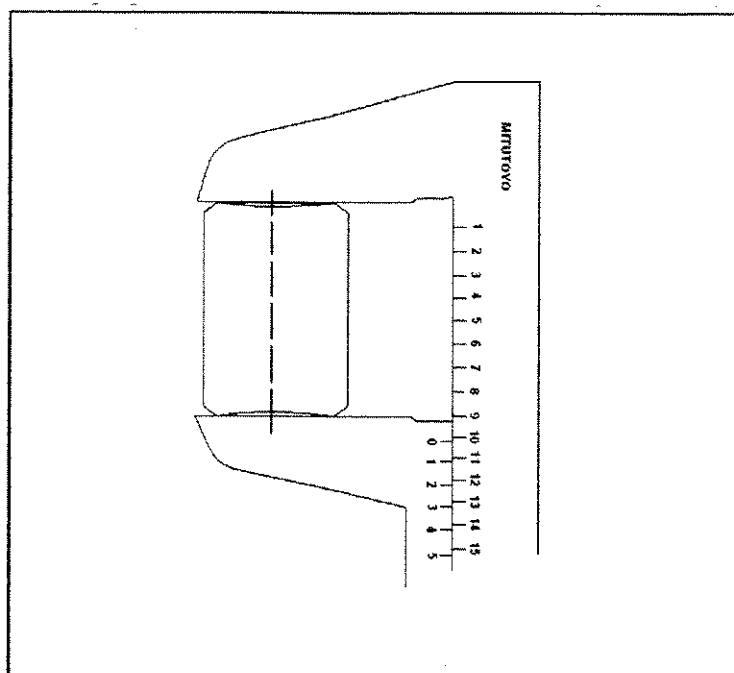


Figura 3.31 - Medição da altura da pastilha para determinação da sua densidade a verde.

As medidas foram realizadas sempre dois minutos após a extração pelo motivo já explanado em 3.2.1.

### 3.4.2 - Densidade Sinterizada e Porosidade Aberta

Para se medir a densidade e a porosidade aberta das pastilhas sinterizadas, empregou-se o Método de Penetração e Imersão com Xylol da Kraftwerk Union (MAIER, 1976; MAIER, 1978) absorvido e transferido para o CDTN (FERREIRA, 1980), método este que se baseia no princípio de Arquimedes.

As pastilhas são inicialmente secas em estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  por duas horas em uma bandeja como a mostrada na Figura 3.32. Após a secagem as suas massas são então determinadas em balança analítica (leitura  $10^{-4}$  gramas).

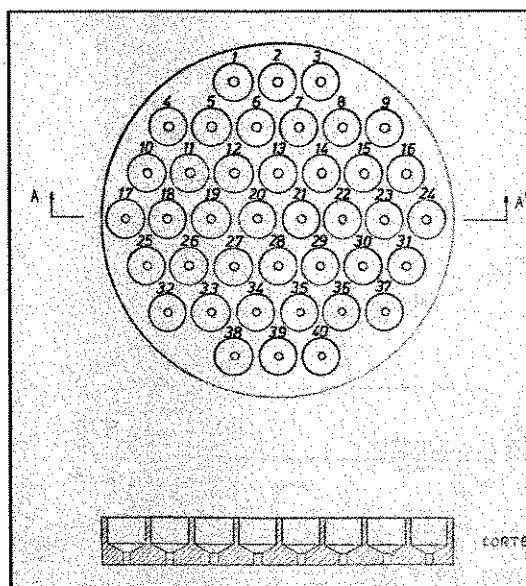


Figura 3.32 - Bandeja para impregnação de pastilhas com xylol.

A bandeja com as pastilhas é então colocada em um recipiente no interior de um desecador onde é estabelecido vácuo de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  torr por duas horas para retirar o ar de dentro da porosidade aberta das pastilhas (Figura 3.33).

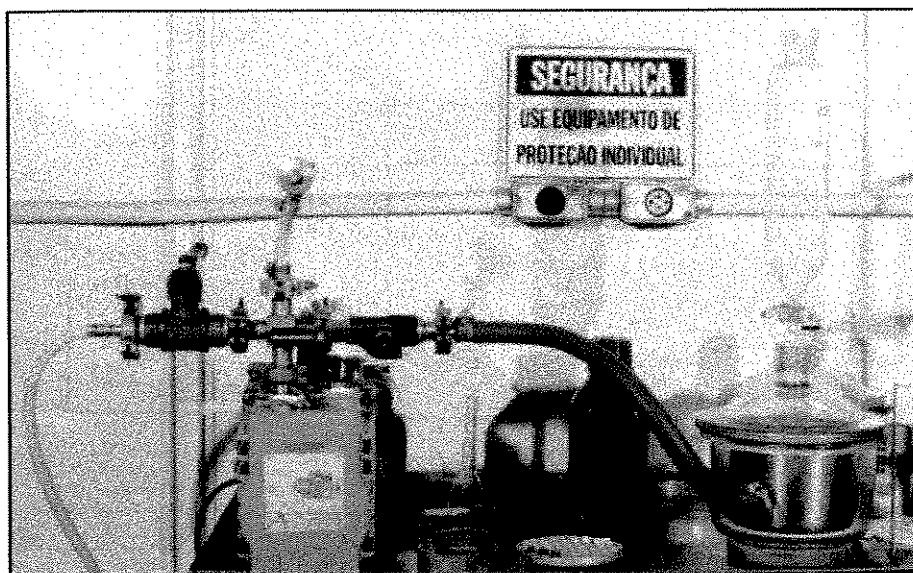


Figura 3.33 - Sistema para impregnação de pastilhas com xylol.

Decorrido este tempo o recipiente é inundado com Xylol contido em um gotejador acoplado ao desecador, para que o Xylol penetre na porosidade aberta. O recipiente é retirado do desecador e aguarda-se uma hora para equalização da temperatura do Xylol com a ambiente e para que o Xylol penetre completamente na porosidade aberta.

A medição da pastilha na bandeja superior da balança mostrada na Figura 3.34 fornece então pela diferença entre esta massa da pastilha impregnada ( $M_{\text{impr.}}$ ) e a sua massa medida após a secagem ( $M$ ), a massa do Xylol contido na porosidade aberta (Figura 3.35).

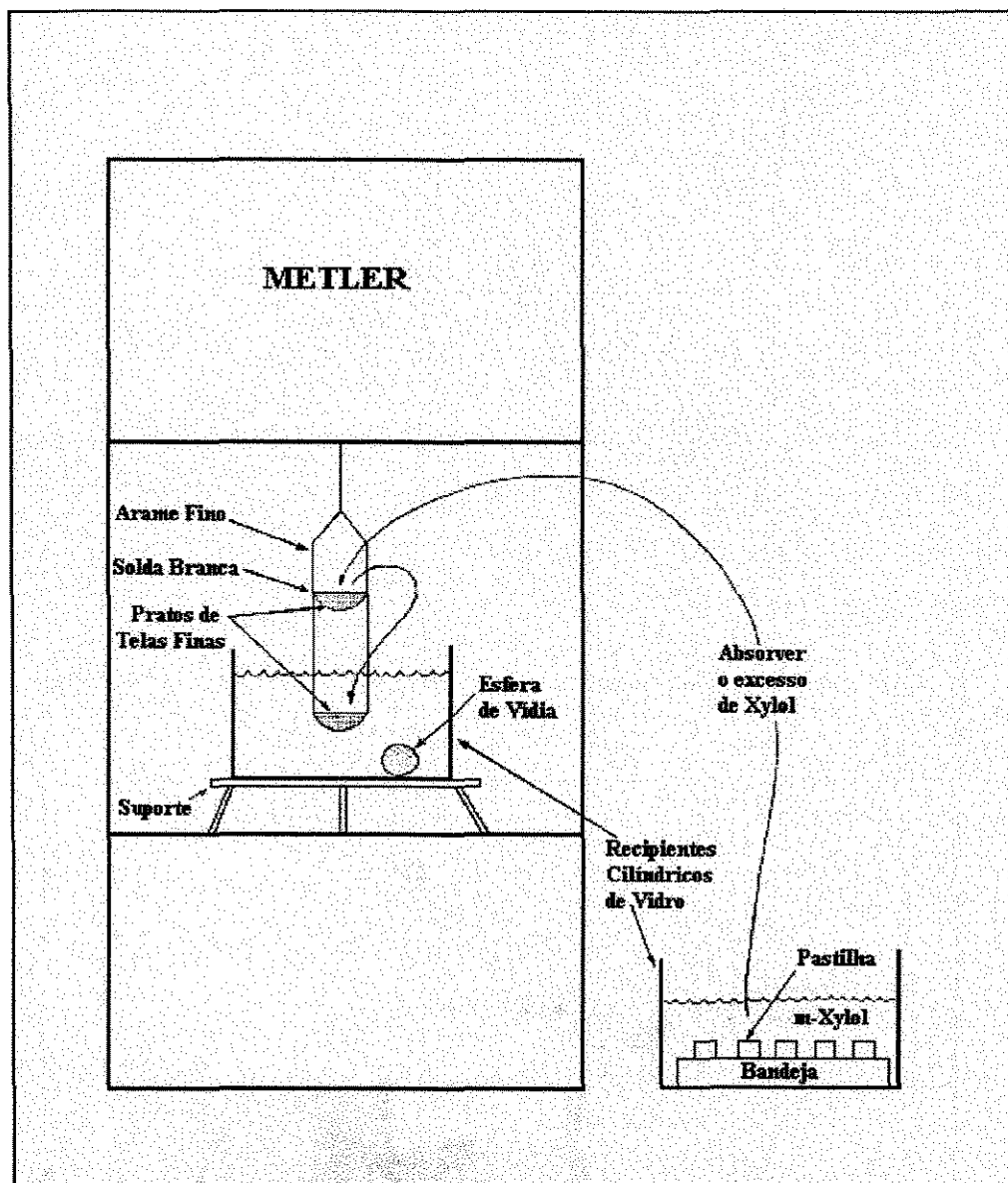


Figura 3.34 - Bandeja dupla para medição de densidade e porosidade aberta de pastilhas.

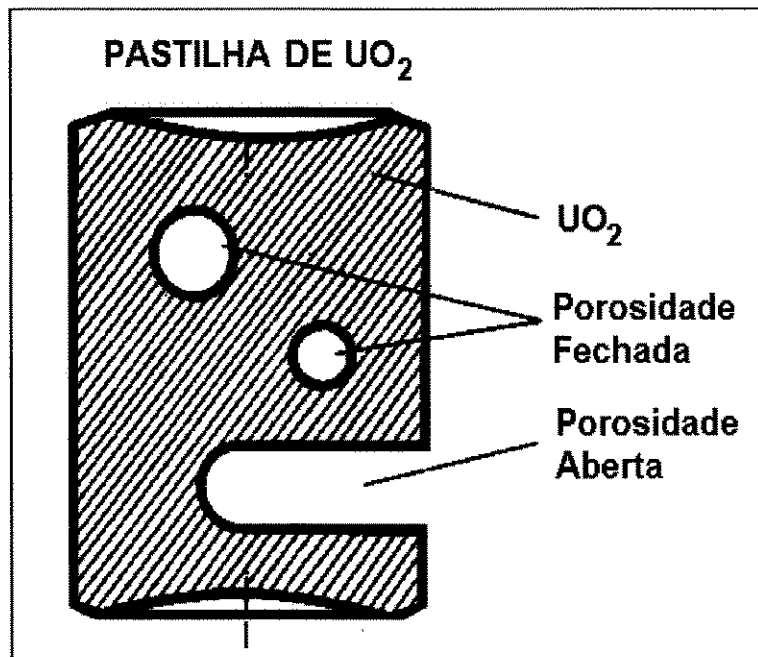


Figura 3.35 - Desenho esquemático de porosidade aberta e fechada de uma pastilha.

Conhecendo-se a densidade do Xylol ( $\rho_{\text{xylol}}$ ), calcula-se então o volume de Xylol correspondente a esta massa, que é igual ao volume da porosidade aberta da pastilha ( $V_{P.aberta}$ ):

$$V_{P.aberta} = \frac{M_{impr.} - M}{\rho_{\text{xylol}}} \quad (3.5)$$

Após esta medição a pastilha é colocada na bandeja inferior imersa no Xylol, obtendo-se assim, pela diferença entre a massa da pastilha ( $M$ ) e a massa sob empuxo ( $M_E$ ), a massa do volume de Xylol deslocado ( Princípio de Arquimedes ), volume este igual a  $V_M + V_{P.fechada}$ , onde  $V_M$  é o volume de material sem poros, ou seja:

$$V_M + V_{P.fechada} = \frac{M - M_E}{\rho_{\text{xylol}}} \quad (3.6)$$

O volume da pastilha sinterizada é dado então por:

$$V_{Pastilha} = V_M + V_{P.fechada} + V_{P.aberta} = \frac{M_{impr.} - M_E}{\rho_{xylol}} \quad (3.7)$$

e a sua densidade ( $\rho_s$ ) :

$$\rho_s = \frac{M}{V_{Pastilha}} = \frac{M}{M_{impr.} - M_E} \times \rho_{xylol} \quad (3.8)$$

A porosidade aberta em termos absolutos, ou seja, em relação ao volume da pastilha ( $P_{aberta,abs.}$ ), é dada por:

$$P_{aberta,abs.} = \frac{V_{P.aberta}}{V_{Pastilha}} \times 100\% = \frac{M_{impr.} - M_E}{M_{impr.} - M_E} \times 100\% \quad (3.9)$$

Em termos relativos, ou seja, em relação à porosidade total, tem-se:

$$P_{aberta,rel.} = \frac{V_{P.aberta}}{V_{P.aberta} + V_{P.fechada}} \times 100\% \quad (3.10)$$

Sendo  $\rho_{th}$  a densidade teórica do material da pastilha:

$$V_M = \frac{M}{\rho_{th}} \quad (3.11)$$

tem-se:

$$V_{P.aberta} + V_{P.fechada} = V_{Pastilha} - V_M = \frac{M_{impr.} - M_E}{\rho_{xylol}} - \frac{M}{\rho_{th}} \quad (3.12)$$

Substituindo (3.5) e (3.12) em (3.10), obtém-se:

$$P_{aberta,rel.} = \frac{M_{impr.} - M}{M_{impr.} - M_E - M \times \frac{\rho_{xylol}}{\rho_{th}}} \times 100\% \quad (3.13)$$

No presente caso, o valor utilizado para a densidade teórica do  $(Th,5\%U)O_2$  foi de  $10,05 \text{ g/cm}^3$ , considerando o urânio com a composição isotópica natural ( para pastilhas de  $UO_2$  com composição isotópica natural considera-se  $\rho_{th_{UO_2}} = 10,96 \text{ g/cm}^3$  ).

A densidade do Xylol é determinada medindo-se inicialmente, antes da medição da primeira pastilha, o empuxo em uma esfera de vidia de elevado grau de esfericidade (esfera para rolamentos) cuja massa e diâmetro são conhecidos com precisão a partir de medição de seu diâmetro através de micrômetro com leitura de  $10^{-3} \text{ mm}$  e massa através de balança analítica com leitura de  $10^{-4} \text{ gramas}$ . Calcula-se a densidade do Xylol através da seguinte equação:

$$\rho_{xylol} = \frac{M_{Esf.} - M_{Esf.Emp.}}{\frac{\pi \cdot D_{Esf.}^3}{6}} \quad (3.14)$$

onde:

$\rho_{xylol}$  = densidade do Xylol em  $\text{g/cm}^3$ ;

$M_{Esf.}$  = massa da esfera em gramas;

$M_{Esf.Emp.}$  = massa da esfera sob empuxo, imersa no Xylol, em gramas;

$D_{Esf.}$  = diâmetro da esfera em cm medido com micrômetro.

Terminadas as medições, as pastilhas devem ser secadas e novamente terem as suas massas determinadas para efeito de controle.

A Figura 3.36 mostra a resolução que o método possui. A repetitividade atinge  $\pm 0,003 \text{ g/cm}^3$  para a densidade e  $\pm 0,03\%$  do volume da pastilha para a porosidade aberta.

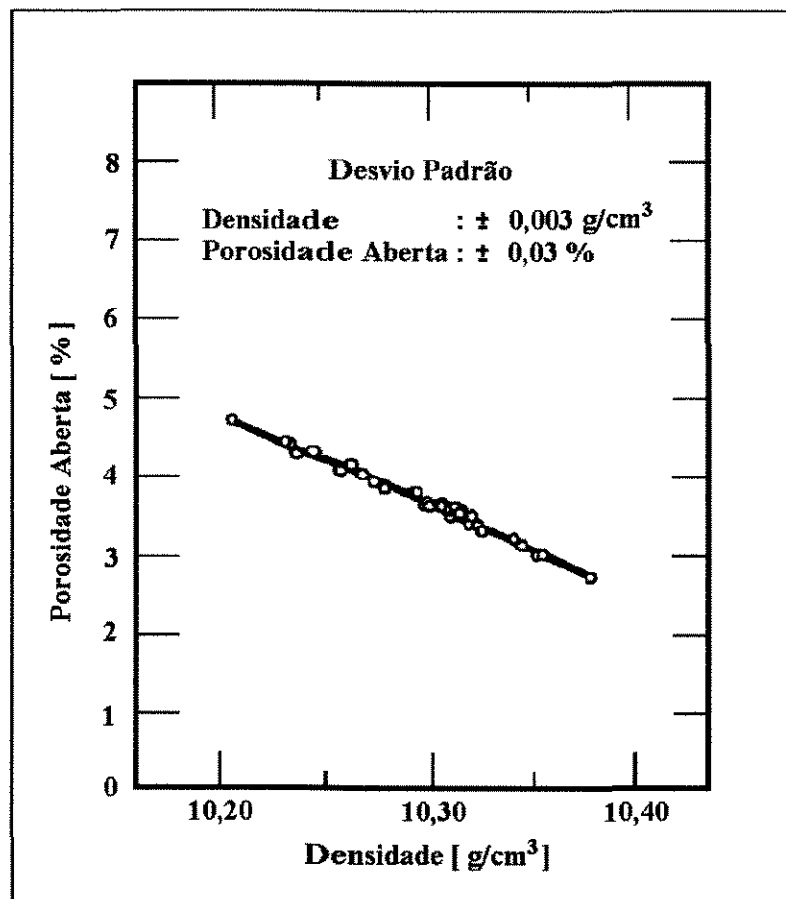


Figura 3.36 - Resolução do método de penetração e imersão com xylol para medição de densidade e porosidade aberta de pastilhas combustíveis.

### 3.4.3 - Quantificação de Tamanhos de Poros e de Grãos

Foram empregados os métodos usuais de preparo metalográfico/ceramográfico (embutimento em resina acrílica, lixamento, e polimento com pasta de diamante de até  $0,1 \mu\text{m}$ ) e microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Para revelar a estrutura de grãos, foram empregados métodos químicos de ataque bem como ataque térmico em atmosfera de  $\text{CO}_2$  a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas.

Para obtenção das distribuições de tamanhos de grãos e de tamanhos de poros, foi empregado o Método Saltikov (SALTIKOV, 1974; DEHOFF & RHINES, 1968; PINTO, 1996; PINTO, BRESSIANI, PUJOL et al., 1995; PINTO, 1994; PINTO, PUJOL, VASCONCELOS et al., 1991; LAMEIRAS, SANTOS & BRAGA, 1994; SANTOS, LAMEIRAS & BRAGA, 1991; SANTOS & LAMEIRAS, 1991; LAMEIRAS, 1981).



## 4 - RESULTADOS

Nas Tabelas A.1 e A.2 do Anexo I encontram-se reunidos os dados e resultados das caracterizações e dos ensaios de peletização das primeiras bateladas produzidas com adição de fuligem formadora de poros (30 g/l).

Os tratamentos térmicos de calcinação foram os mais diversos, cobrindo uma faixa de temperatura de 650 a 900°C, obtendo-se amplas faixas de densidade aparente (2,35 a 3,60 g/cm<sup>3</sup>) e de resistência à fratura (0,97 a 6,29 N/mic.). Embasado nesses dados e resultados é que se iniciou a identificação dos mecanismos que regem o comportamento de microesferas na peletização e a elaboração do presente modelo. Em algumas bateladas empregou-se a fuligem Meteor ao invés da Flammruß-101. As últimas bateladas foram calcinadas de uma maneira simplificada, eliminando-se a usual etapa intermediária a 300°C/2h, e calcinando-se apenas uma vez a 850°C por apenas 3 horas, ao invés do padrão até então utilizado de calcinar-se por duas vezes a 700°C por 23-24 horas cada vez, além da etapa intermediária a 300°C. Como os melhores resultados foram obtidos calcinando-se desta forma simplificada a 850°C/3h, estes parâmetros foram fixados e inúmeras bateladas foram assim produzidas. Os dados e resultados deste segundo grupo se encontram nas Tabelas A.3 e A.4. Tendo sido identificada uma forte influência da espessura da camada de microesferas na bandeja de calcinação nas suas propriedades, conforme descrito no capítulo seguinte, várias bateladas deste grupo foram produzidas variando-se este parâmetro.

Nas Tabelas A.5 e A.6 se encontram os dados e resultados de várias outras bateladas, também calcinadas a 850°C/3h e com teor de fuligem de 30 g/l, onde se testou eventuais influências do teor de THFA e a possibilidade de substituí-lo por etanol (no Brasil bem mais barato que o THFA), tendo isto se mostrado ser perfeitamente possível. Não se verifica influências significativas na densidade e superfície específica das microesferas causadas por diferentes teores do etanol e do THFA, tempo e temperatura de envelhecimento nem pelo tipo de álcool utilizado. O comportamento na peletização é praticamente o mesmo para todas estas bateladas, e assim as bateladas P-2019 a P-2030 não foram peletizadas. Os respectivos dados destas bateladas constam da Tabela A.5 apenas para efeito de documentação e comparação com as outras bateladas.

Nas Tabelas A.7, A.8, A.9 e A.10 encontram-se os dados e resultados das bateladas subsequentes, produzidas com teores mais elevados de fuligem e calcinadas a temperaturas mais elevadas que 850°C, com a finalidade de corroborar o presente modelo, e, isto ocorrendo, otimizar a microestrutura do novo combustível e reduzir os teores residuais de carbono e enxofre. As bateladas das Tabelas A.7 e A.8 foram calcinadas em bandeja na faixa de 850 a 1.000°C, enquanto que as bateladas das Tabelas A.9 e A.10 foram calcinadas na câmara rotativa. Foram feitas calcinações, tanto de microesferas previamente secas, quanto de microesferas úmidas, isto é, introduzindo-se na câmara o material no estado gel sem realizar previamente a secagem em estufa. A finalidade disto foi testar a possibilidade de se eliminar a etapa prévia de secagem (e peneiramento subsequente), ou seja, a secagem ocorreria no período inicial de aquecimento do forno de calcinação e não seria necessário o peneiramento para desgrudar as microesferas, já que isto não ocorre usando-se a câmara rotativa mas quando se calcina em bandeja. Foram produzidas bateladas com teores crescentes de fuligem FR-101 (38, 45, 53 e 60 g/l), e as calcinações foram realizadas a 950°C/2h sob diversas condições de renovação de ar na câmara. Utilizou-se para isto um aspirador de pó com o seu tubo de sucção posicionado alinhado com o tubo da câmara a diferentes distâncias de sua extremidade ( 11 e 16 mm). Utilizou-se também insuflação de ar (1, 3, 9 e 11 litros /minuto) através de um tubo de alumina introduzido na câmara. Devido ao aumento do teor de fuligem, obteve-se microesferas com densidades mais reduzidas, apesar do aumento da temperatura de calcinação. O aumento de densidade que seria causado pelo aumento de temperatura foi amplamente evitado pelo aumento do teor de fuligem.

Os valores entre parenteses nas tabelas são valores extraídos das curvas características através de extrapolação.

No caso de calcinações em bandeja a 980 e 1.000°C, utilizou-se bandeja de material refratário para evitar interações das microesferas com o inonel.

Quanto ao tamanho de grão nas pastilhas situou-se sempre em torno de 15 µm, portanto dentro da faixa especificada para o combustível, independentemente da densidade e superfície específica das microesferas.

## 5 - O MODELO

O modelo permite esclarecer paradoxos observados, em que pastilhas apresentando densidades a verde aproximadamente iguais, apresentavam após a sinterização densidades completamente diferentes, e revela que na verdade isto é um aparente paradoxo. Era de se imaginar que uma pastilha a verde mais densa levaria a uma maior densidade na pastilha sinterizada, porém o que ocorre é muitas vezes o contrário. Como mostram as curvas características das Figuras 5.1 e 5.2, há muitos casos em que pastilhas a verde com baixas densidades alcançaram densidades sinterizadas bem mais elevadas que outras que apresentaram elevadas densidades a verde. Ou seja, estas figuras mostram não haver uma relação simples e direta entre a densidade a verde -  $\rho_v$ , e a densidade sinterizada -  $\rho_s$ , com  $\rho_s$  aumentando com o aumento de  $\rho_v$ , como era de se esperar, a partir de um raciocínio mais simples. Não permitem um entendimento claro do comportamento.

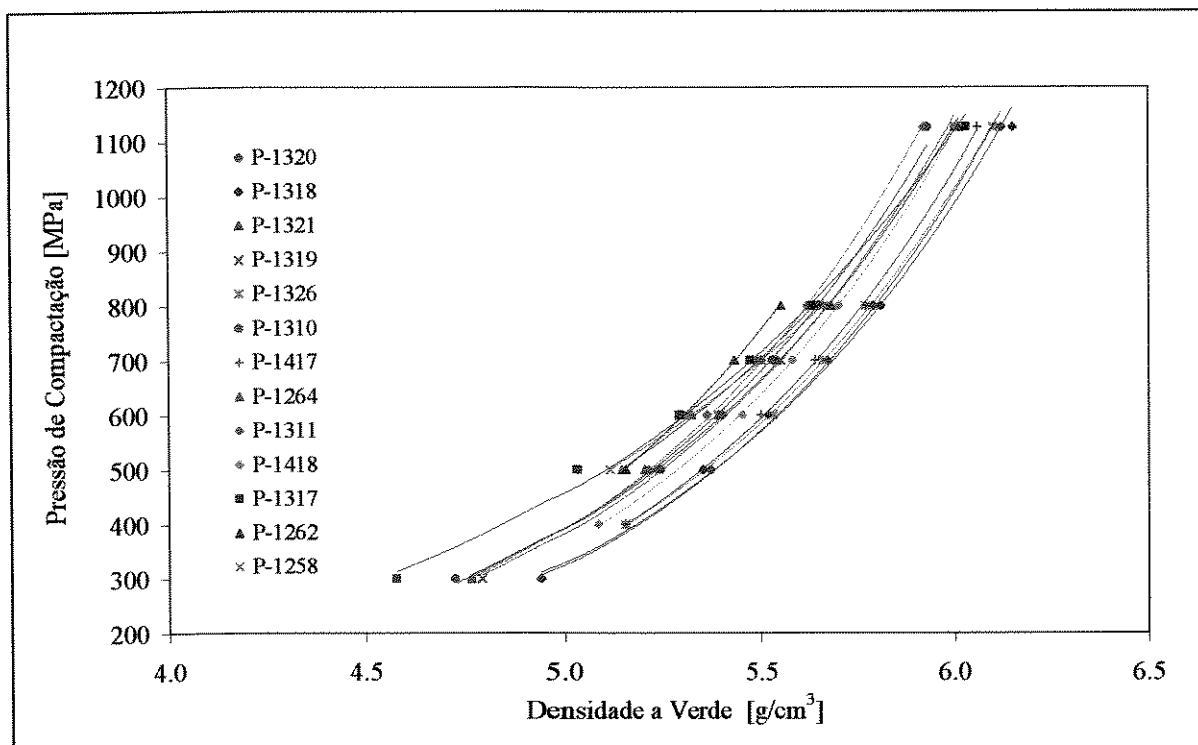


Figura 5.1 - Curvas características de prensagem de microesferas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ .

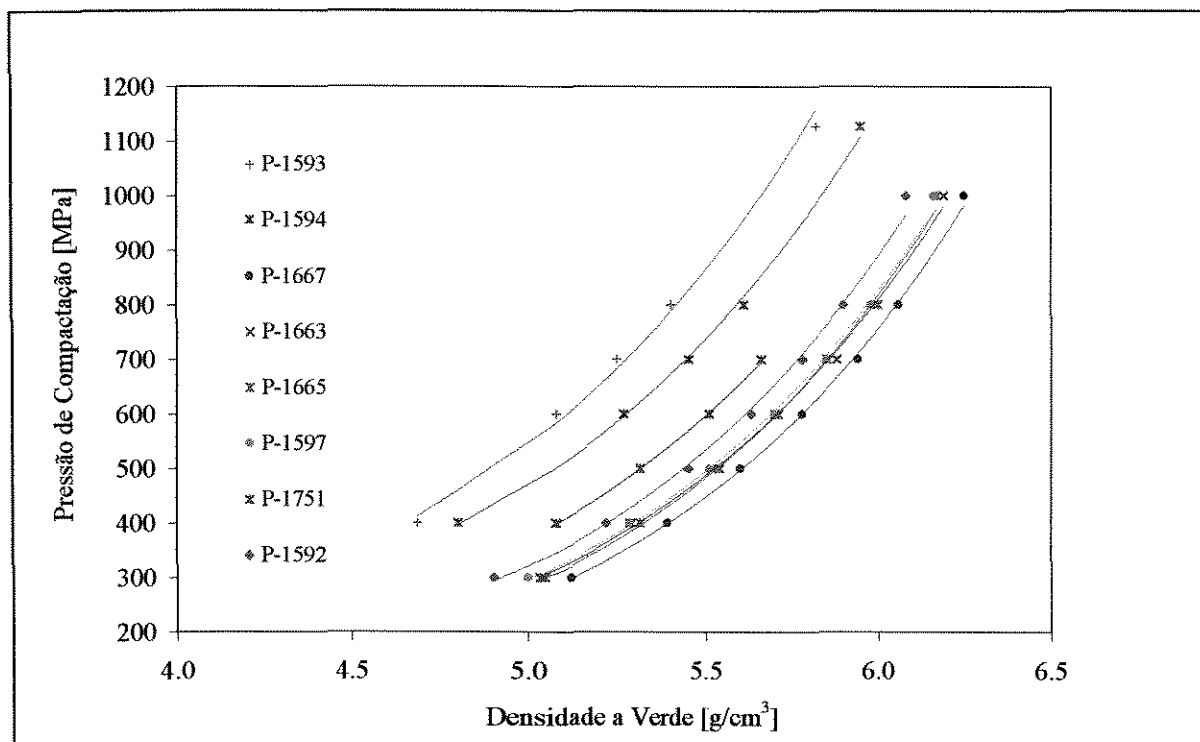


Figura 5.1 - Curvas características de prensagem de microesferas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  (continuação).

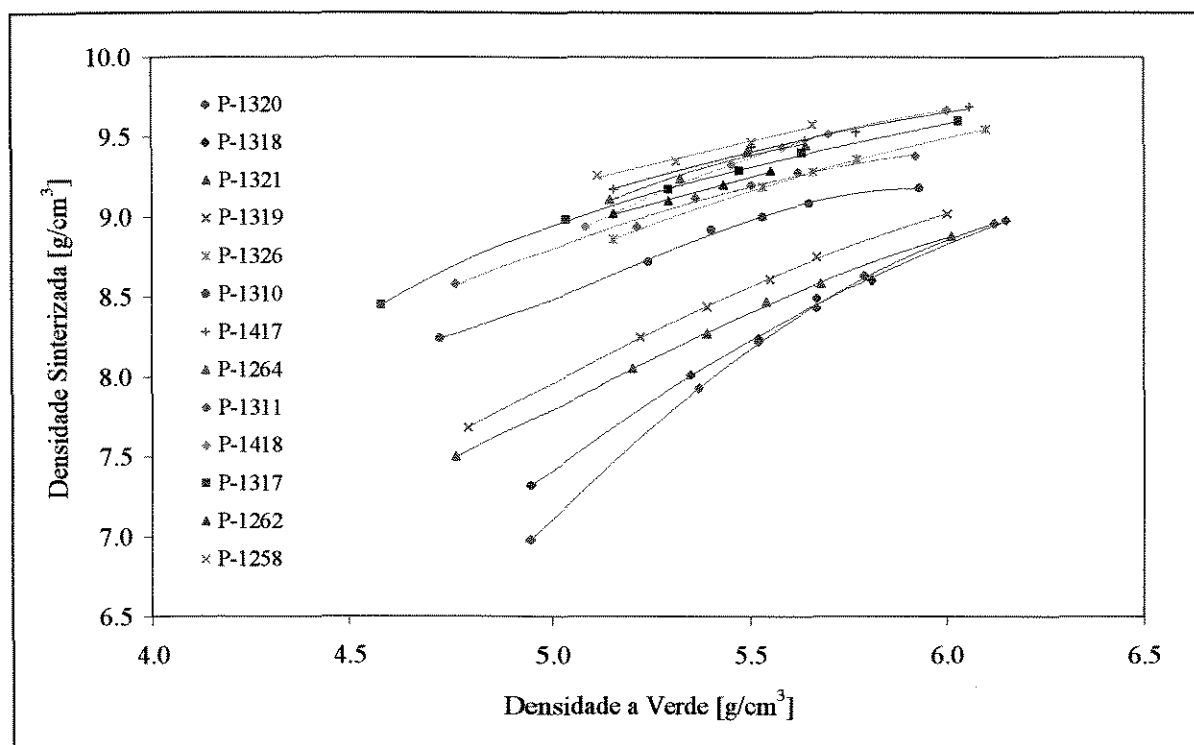


Figura 5.2 - Curvas características de sinterização de pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$ .

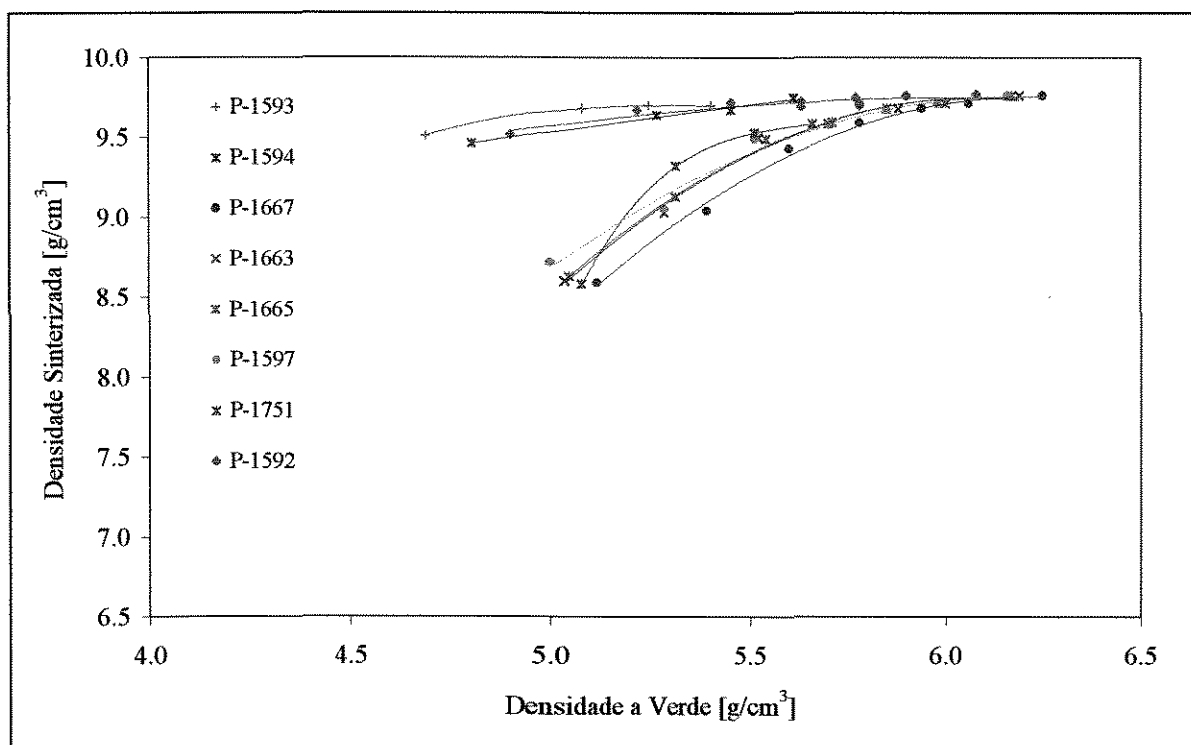


Figura 5.2 - Curvas características de sinterização de pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  (continuação).

Procurando revelar o porque desses paradoxos, e poder comparar entre si as diferentes bateladas e respectivos comportamentos, desenvolveu-se um método mais confiável para se medir a densidade aparente das microesferas, e utilizou-se um artifício criando-se uma **Densidade a Verde Normalizada** -  $\rho'_v$ , que seria a densidade que hipoteticamente teria a pastilha a verde, caso as microesferas com as quais foi fabricada tivessem a mesma densidade da batelada de microesferas mais densa até então produzida, e que apresentou uma densidade aparente de  $3,6 \text{ g/cm}^3$ . Calculou-se para cada pastilha, a sua densidade a verde normalizada -  $\rho'_v$ , multiplicando-se a sua densidade a verde -  $\rho_v$ , pela razão entre esta maior densidade aparente de  $3,6 \text{ g/cm}^3$  e a densidade aparente  $\rho_a$  das microesferas com que cada pastilha foi fabricada:

$$\rho'_v = \frac{3,6}{\rho_a} \cdot \rho_v \quad (5.1)$$

Tomou-se como medida para as densidades das bateladas de microesferas a densidade aparente- $\rho_a$ , obtida medindo-se os volumes das amostras com uma pipeta graduada e as respectivas massas com uma balança analítica, como descrito em 3.3.2.

Estes estudos revelaram o porque de muitas pastilhas com baixas densidades a verde resultarem em pastilhas sinterizadas com densidades mais elevadas que outras, que no estado a verde apresentavam densidades mais elevadas. Fez-se um gráfico dos valores de resistência à fratura-RF versus densidade aparente- $\rho_a$  de cada batelada, resultando na Figura 5.3, a densidade a verde normalizada- $\rho'_v$  versus pressão de compactação- $P_c$ , resultando na Figura 5.4, e a densidade sinterizada- $\rho_s$  versus a densidade a verde normalizada- $\rho'_v$  resultando na Figura 5.5.

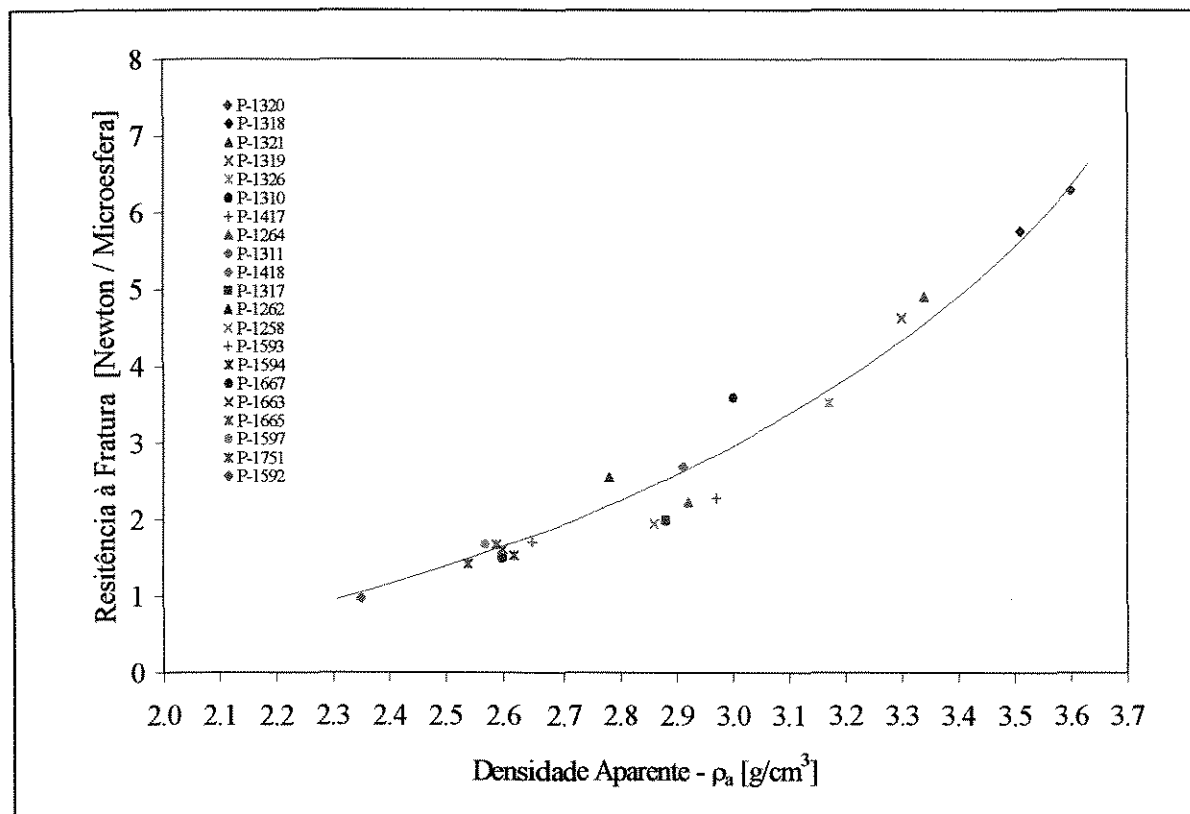


Figura 5.3 - Microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> - Aumento da resistência à fratura com o aumento da densidade da microesfera.

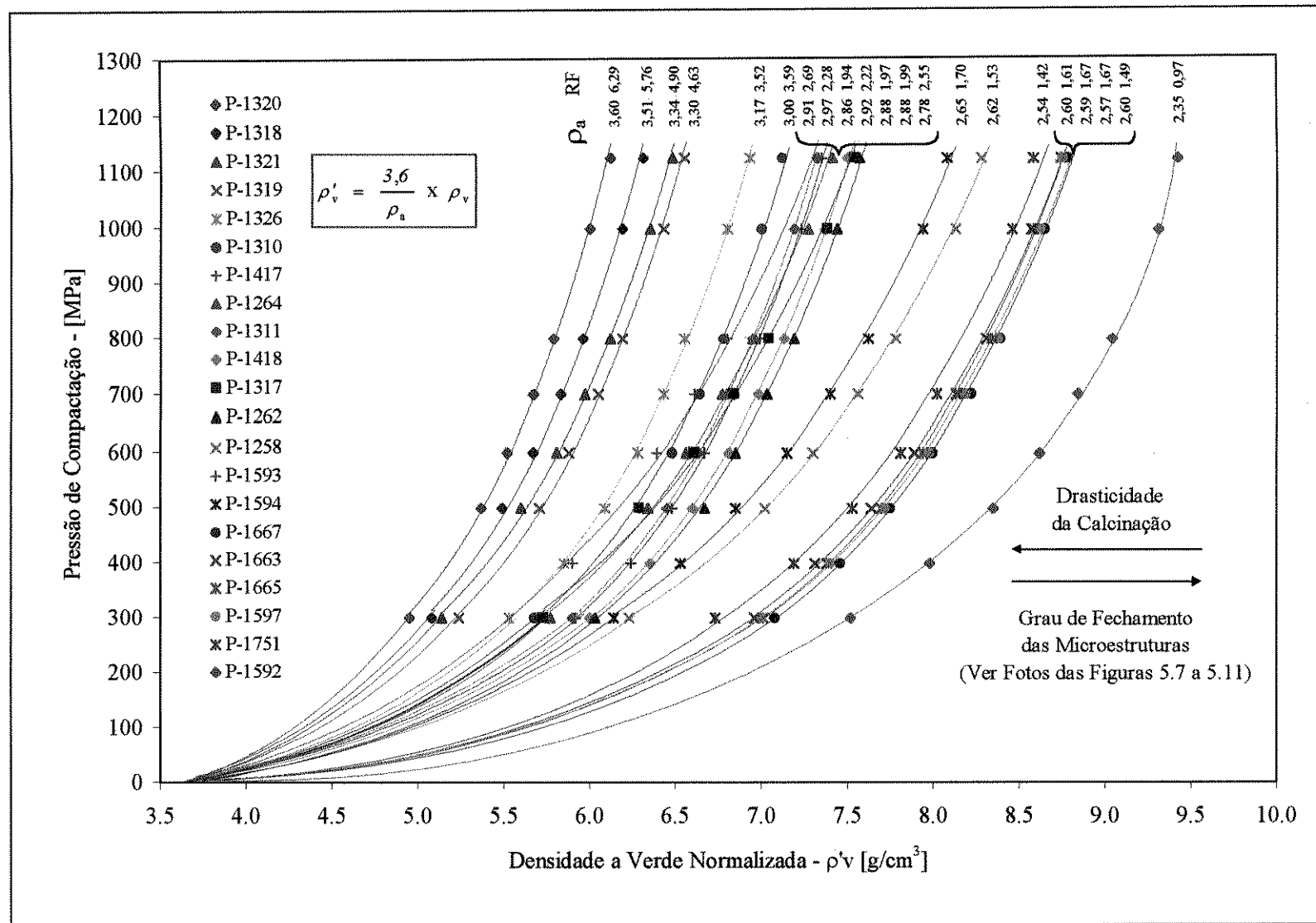


Figura 5.4 - Pastilhas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> - Densidade a verde normalizada em função da pressão de compactação.

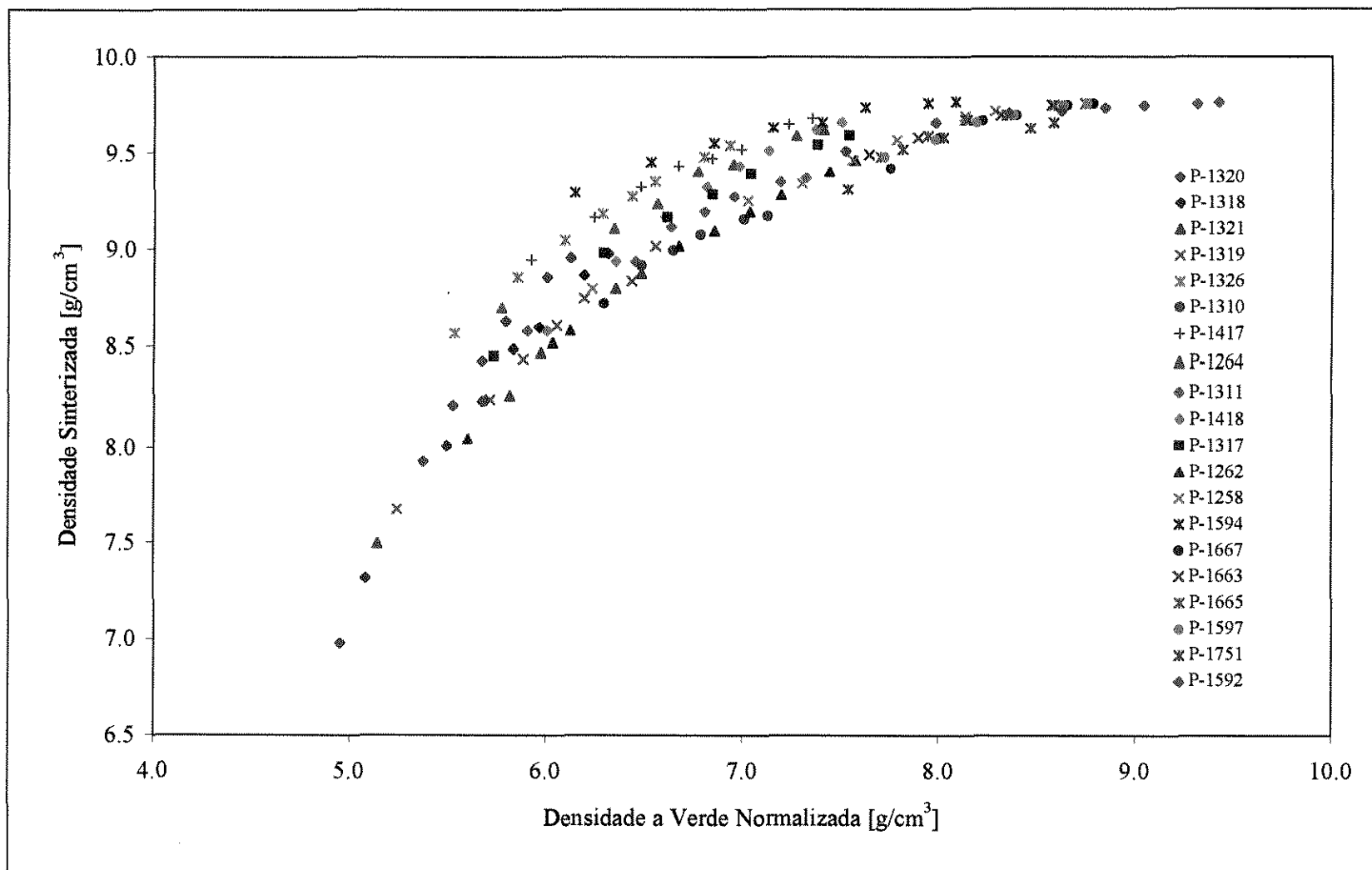


Figura 5.5 - Pastilhas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> - Densidade sinterizada em função da densidade a verde normalizada.



Na Figura 5.4 adicionou-se os dados referentes às propriedades das microesferas, densidade aparente e resistência à fratura. Ficou clara assim a existência de uma nítida correlação entre a densidade e a resistência à fratura das microesferas, e entre a densidade da pastilha a verde normalizada e a densidade (vale dizer a resistência à fratura) do material, sendo tanto maior a densidade a verde normalizada quanto menor a densidade (vale dizer a resistência à fratura).

O comportamento ficou então assim bem esclarecido, e quais os mecanismos que o regem. Microesferas mais densas levam a pastilhas a verde com densidades mais elevadas, não devido a um fechamento dos vazios entre as microesferas, dificultado pela maior resistência a fratura, mas porque o material em si é mais denso, e ao contrário, os vazios não se fecham completamente nem mesmo após a sinterização (baixo valor de  $\rho'_v$ ), acarretando uma baixa densidade sinterizada. Em muitos casos, nem mesmo com pressões tão elevadas quanto a máxima capacidade do equipamento utilizado, consegue-se atingir densidade sinterizada suficiente, dentro da faixa especificada para o combustível. Se ocorresse um fechamento completo dos vazios, as suas densidades a verde seriam ainda mais elevadas. E consequentemente a densidade sinterizada não seria tão baixa.

Por outro lado, com microesferas menos densas obtém-se pastilhas a verde com densidades mais baixas porque o material em si é menos denso, mas, relativamente, estas pastilhas apresentam densidades bem elevadas ( $\rho'_v$  é bem maior), graças a um maior fechamento dos vazios na prensagem, facilitado pela menor resistência à fratura, resultando em pastilhas com elevadas densidades após a sinterização. Se o fechamento dos vazios fosse o mesmo que ocorre com microesferas mais densas, ou seja, muito incompleto, as suas densidades a verde seriam ainda mais baixas, e consequentemente as densidades sinterizadas não seriam tão elevadas. Como mostra a Figura 5.5, há uma relação simples e direta entre a densidade sinterizada- $\rho_s$  e a densidade a verde normalizada  $\rho'_v$ , com  $\rho_s$  crescendo com o aumento de  $\rho'_v$ .

A Figura 5.6 mostra estes mecanismos em termos de redução de volume na prensagem em função da pressão de compactação. Note que esta difere da Figura 5.4 apenas por uma constante multiplicativa que é o valor de 3,6 tomado como referência para se promover a normalização acima descrita, pois a redução de volume na prensagem  $V_a / V_v$  é igual a relação  $\rho_v / \rho_a$  :

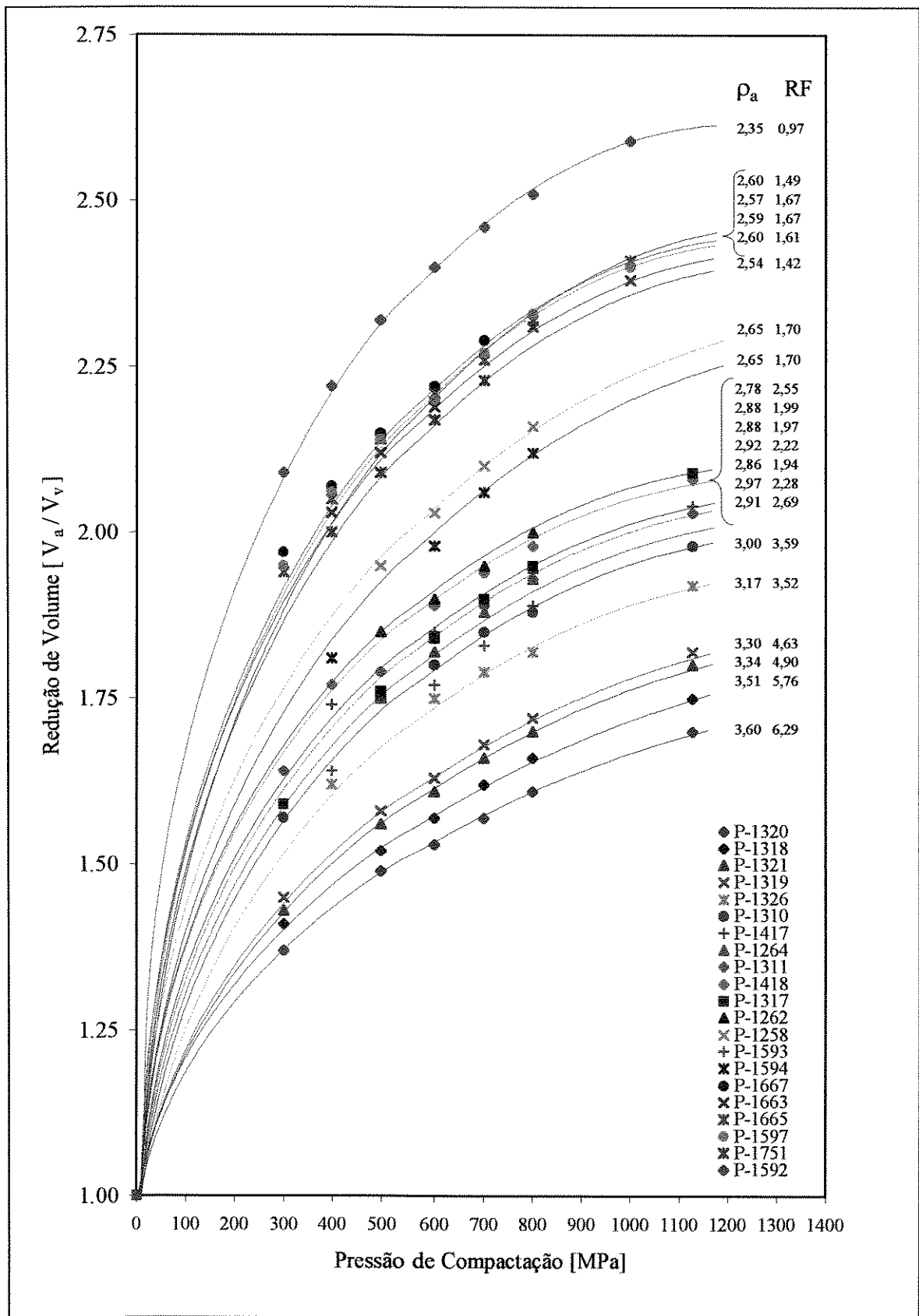


Figura 5.6 - Curvas de redução de volume na prensagem em função da pressão de compactação.

$$\text{redução de volume na prensagem} = \frac{\text{volume antes da prensagem}}{\text{volume depois da prensagem}} = \frac{V_a}{V_v} \quad (5.2)$$

O volume antes da prensagem- $V_a$  foi calculado por :

$$V_a = \frac{m_v}{\rho_a} \quad (5.3)$$

onde  $m_v$  é a massa de microesferas igual a massa da pastilha a verde, e  $\rho_a$  a densidade aparente das microesferas. E como o volume depois da prensagem é o volume da pastilha a verde  $V_v$ , tem-se:

$$\text{redução de volume} = \frac{V_a}{V_v} = \frac{m_v}{V_v} \cdot \frac{1}{\rho_a} = \frac{\rho_v}{\rho_a} \quad (5.4)$$

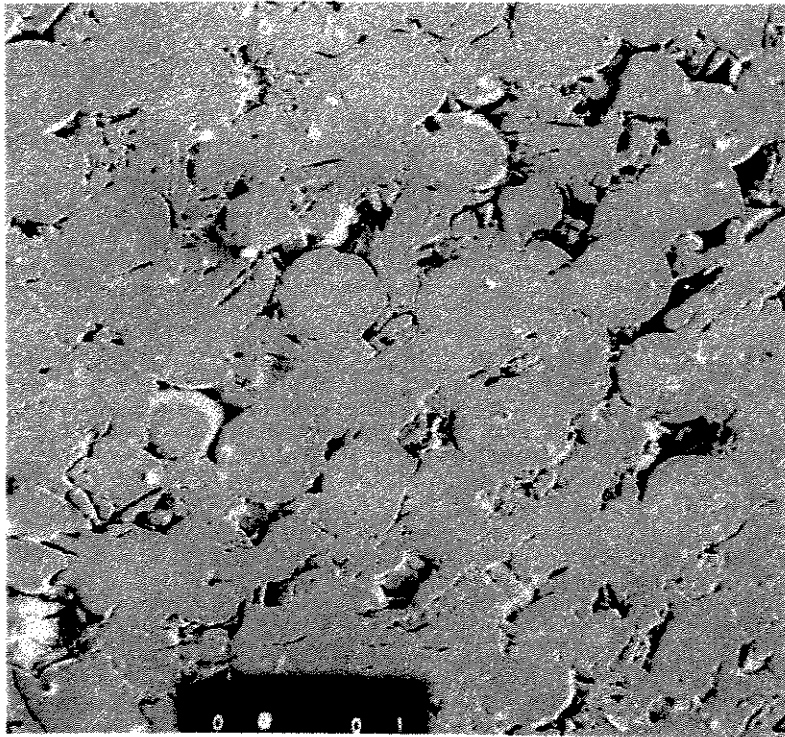
pois a densidade da pastilha a verde é dada por:

$$\rho_v = \frac{m_v}{V_v} \quad (5.5)$$

Assim, substituindo-se em (5.1)  $\rho_v / \rho_a$  por  $V_a / V_v$ , obtém-se:

$$\rho'_v = 3,6 \cdot \frac{V_a}{V_v} \quad (5.6)$$

Em resumo, quanto menor a densidade da microesfera, menor será a sua resistência à fratura, maior será a redução de volume na prensagem, ou seja, maior o grau de fechamento dos vazios entre elas, e conseqüentemente maior será a densidade da pastilha sinterizada, e mais adequada a sua microestrutura, conforme mostram as Figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11. A Figura 5.12 apresenta uma microestrutura típica de microesfera muito calcinada com elevada densidade e resistência em contraste com a microestrutura bem diversa de microesfera menos densa e menos resistente da Figura 5.13 que possui, devido a sua microestrutura, melhores propriedades quanto à peletização.



$$RF = 6,29 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 3,60 \text{ g/cm}^3$$

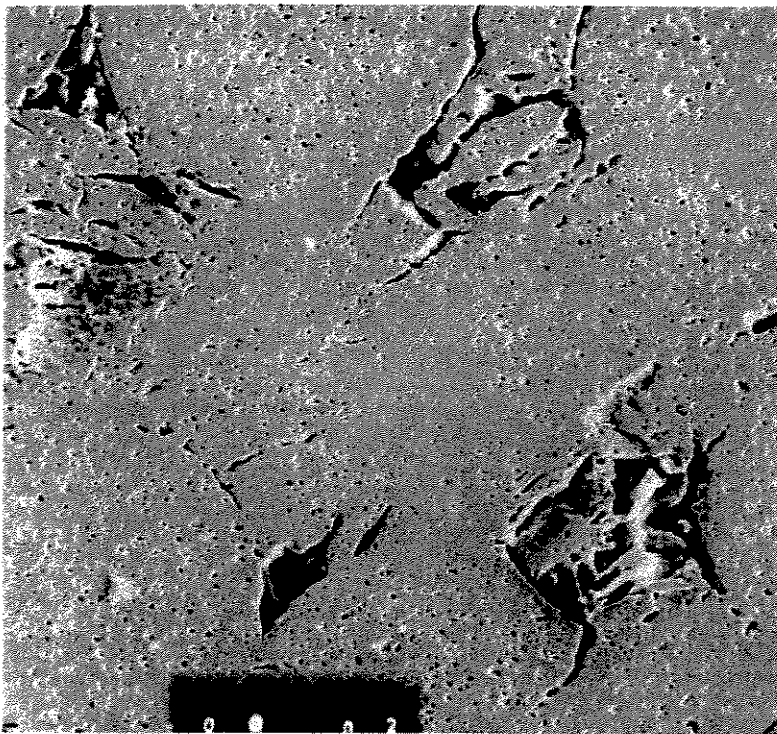
$$S_g = 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 500 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 5,37 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,49$$

50 X



$$\rho_s = 7,93 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

$$14,77 \%V$$

$$70 \%P$$

200 X

Figura 5.7 - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura.

Batelada de microesferas P-1320 (2 x 900°C/23h).



$$RF = 5,76 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 3,51 \text{ g/cm}^3$$

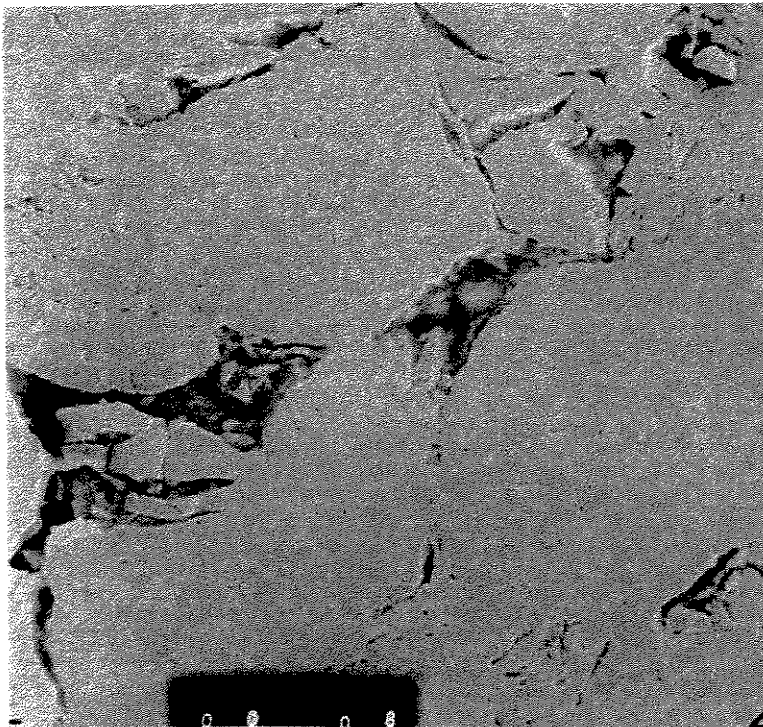
$$S_g = 3,8 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 500 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 5,36 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,52$$

50 X



$$\rho_s = 8,02 \text{ g/cm}^3$$

 $P_{aberta}:$ 

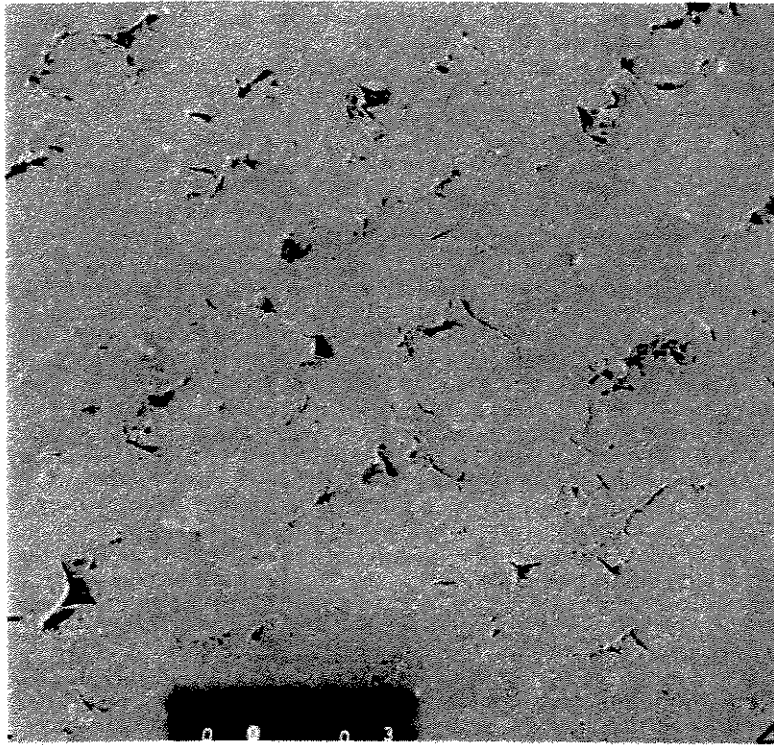
13,63 %V

67 %P

200 X

Figura 5.8 - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura.

Batelada de microesferas P-1318 (1 x 900°C/23h).



$$RF = 3,59 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 3,0 \text{ g/cm}^3$$

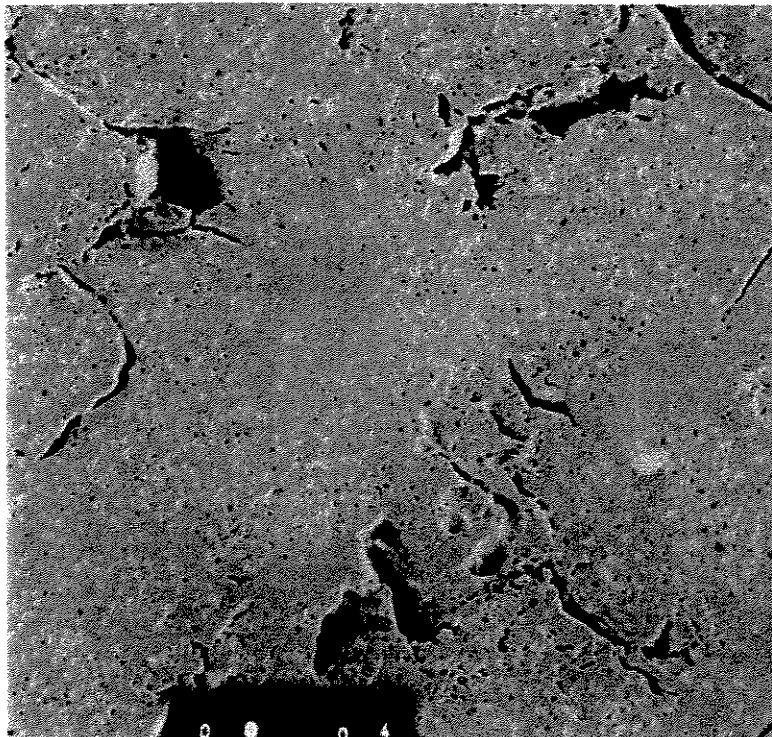
$$S_g = 5,1 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 500 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 5,25 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,75$$

50 X



$$\rho_s = 8,73 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

$$6,05 \%V$$

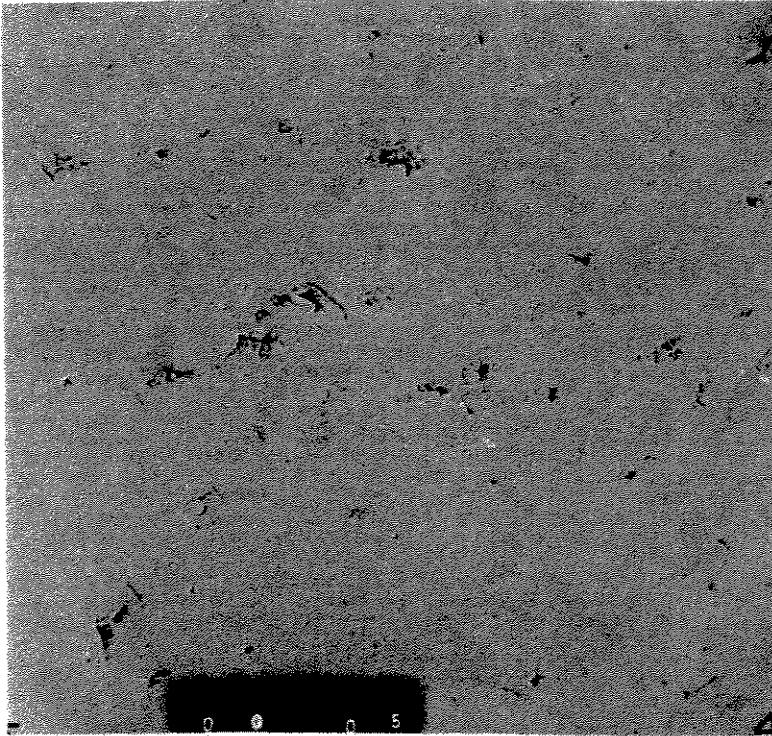
$$46 \%P$$

200 X

Figura 5.9 - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura.

Batelada de microesferas P-1310 (1 x 900°C/23h).





$$RF = 2,55 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 2,78 \text{ g/cm}^3$$

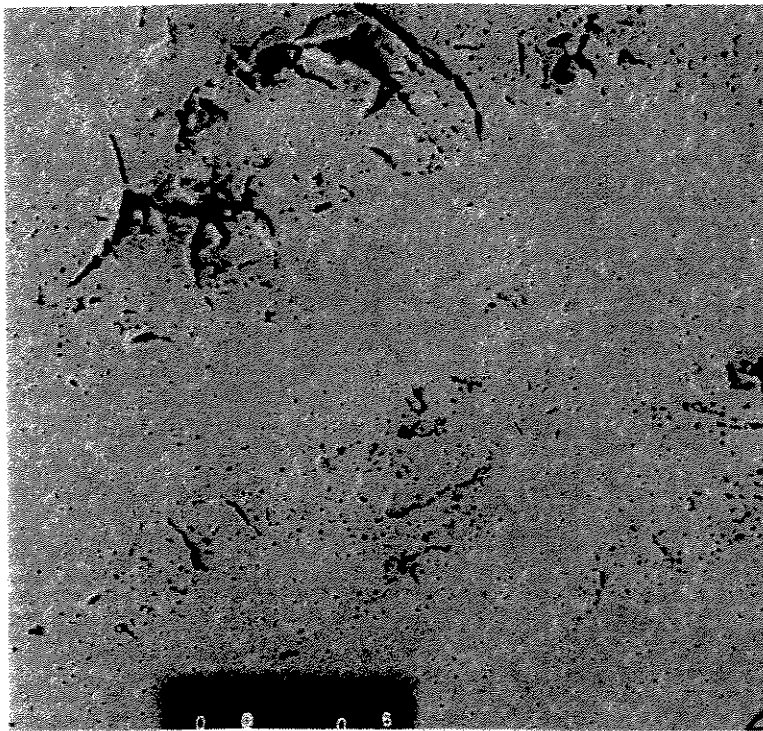
$$S_g = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 500 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 5,15 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,85$$

50 X



$$\rho_s = 9,02 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

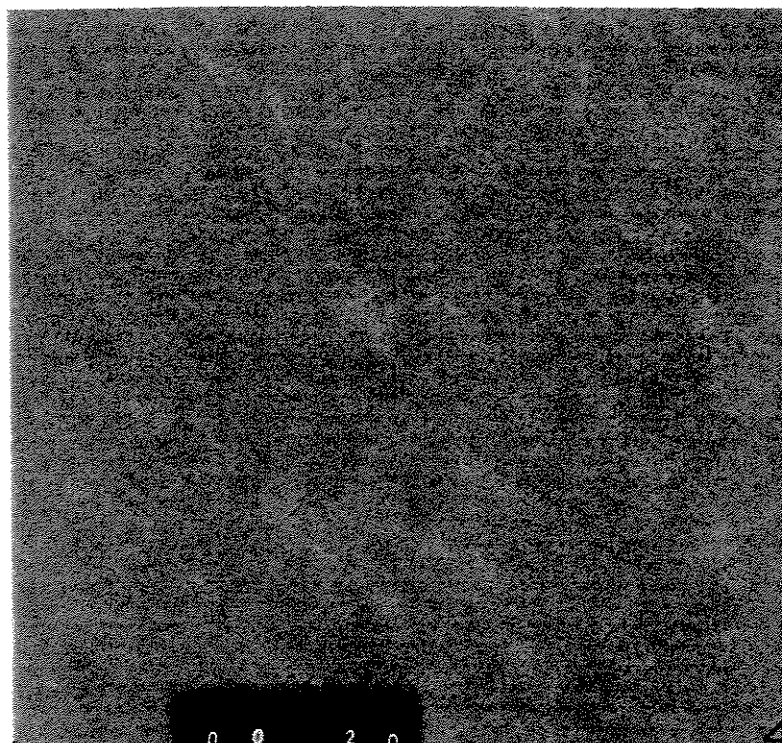
$$3,64 \%V$$

$$36 \%P$$

200 X

Figura 5.10 - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura.

Batelada de microesferas P-1262 (2 x 700°C/23 h + 900°C/3h).



$$RF = 0,97 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 2,35 \text{ g/cm}^3$$

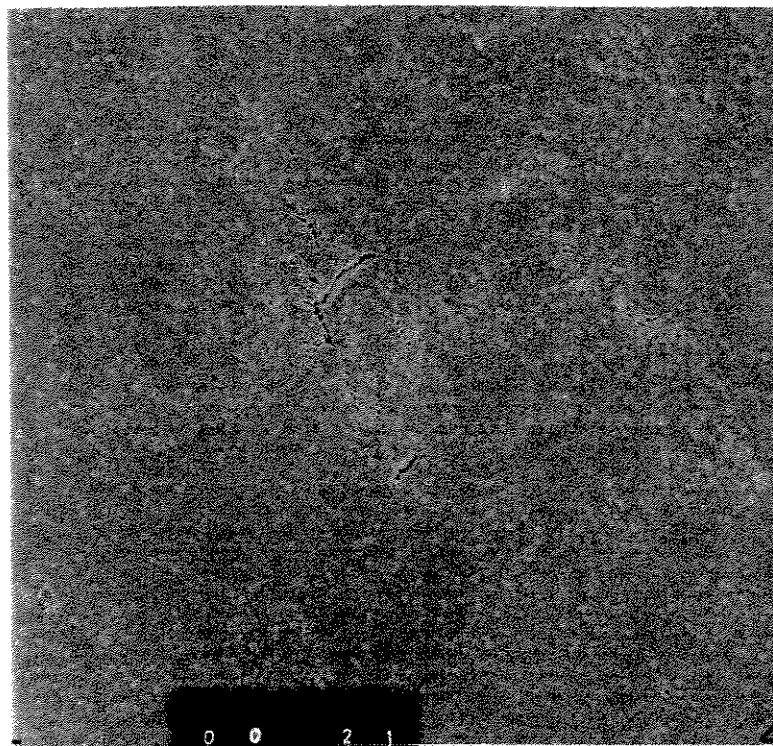
$$S_g = 31,0 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 500 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 5,45 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 2,32$$

50 X



$$\rho_s = 9,72 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

$$0,04 \%V$$

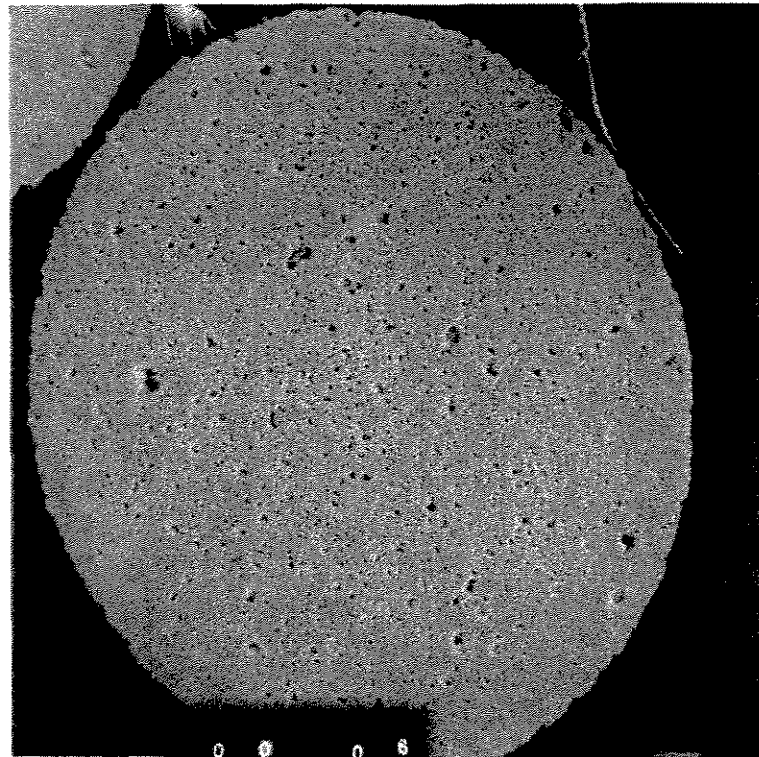
$$1,3 \%P$$

200 X

Figura 5.11 - Fotomicrografia de pastilha sinterizada mostrando a influência da resistência à fratura-RF no grau de fechamento da microestrutura.

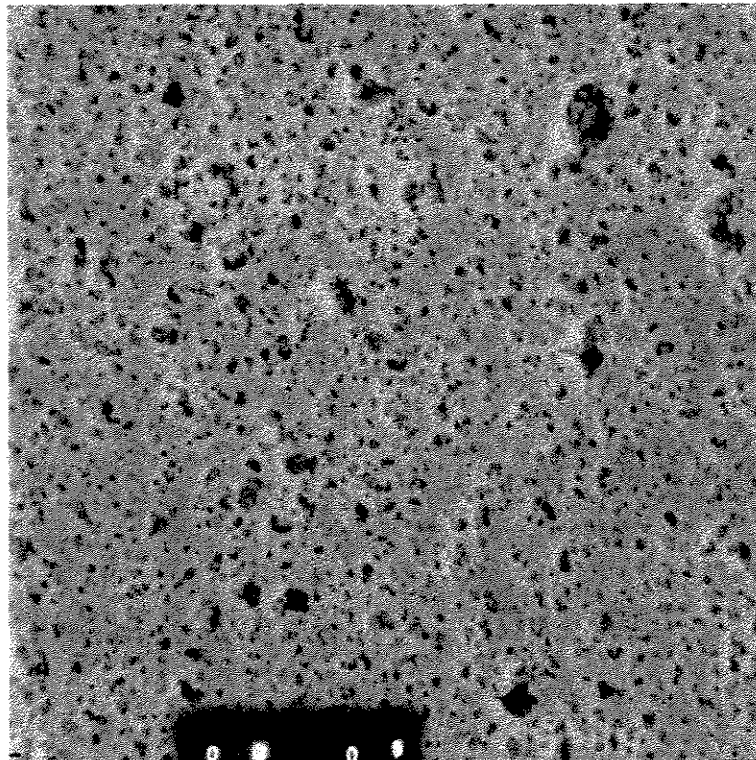
Batelada de microesferas P-1592 (1 x 850°C/3h).





300 X

$\rho_a = 3,60 \text{ g/cm}^3$  RF = 6,29 N / Mic.  $S_g = 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$



1.000 X

Figura 5.12 - Miroestrutura típica de microesfera com alta densidade e conseqüentemente muito resistente, devido a uma calcinação muito drástica (2 x 900°C/23h).

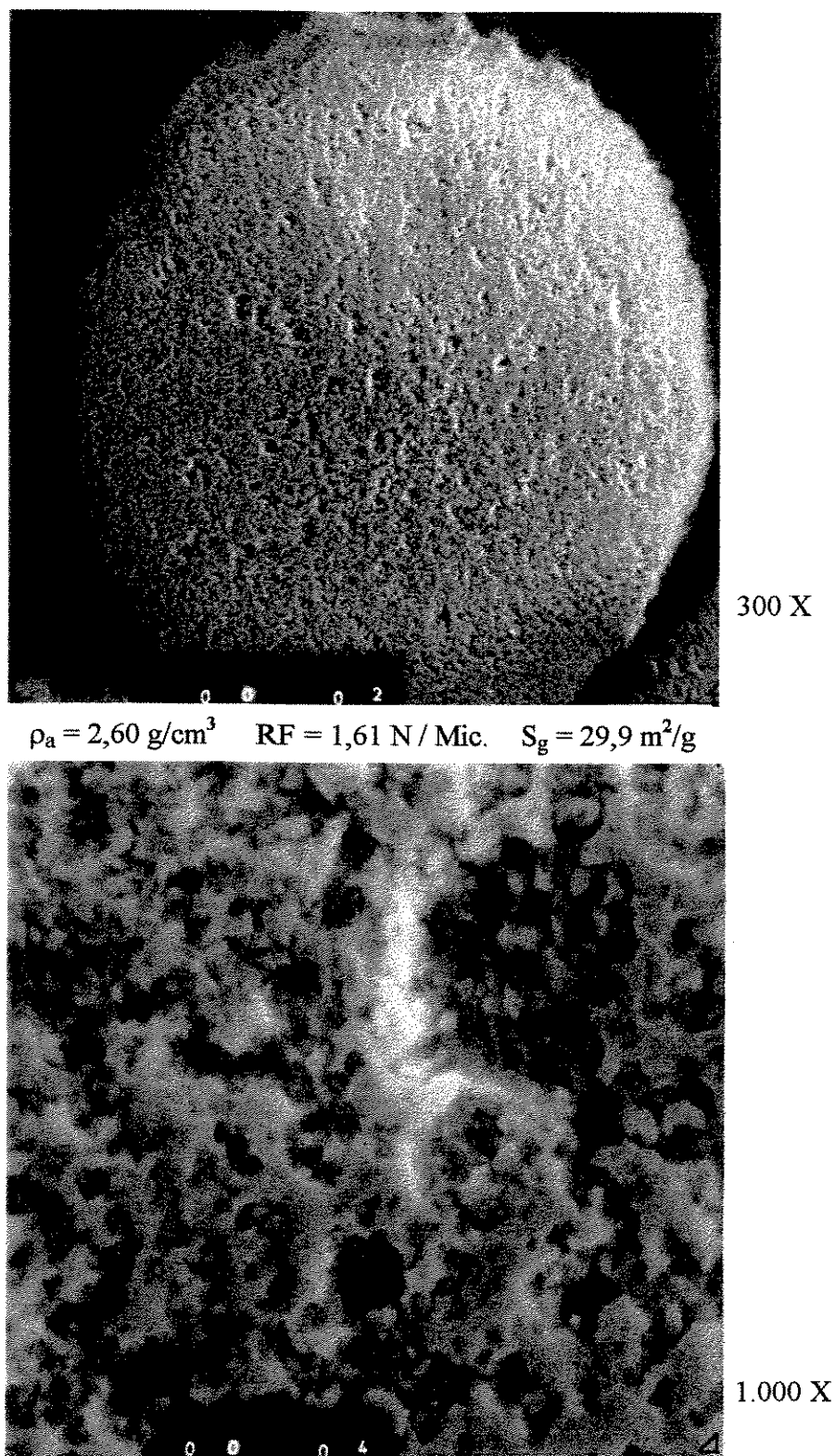


Figura 5.13 - Microestrutura típica de microesfera com menor densidade e conseqüentemente menos resistente, devido a uma menor drasticidade na calcinação (850°C/3h).

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram, complementando a ilustração desses mecanismos, a redução de volume na prensagem e a densidade sinterizada em função da resistência à fratura das microesferas, e as Figuras 5.16 e 5.17, a densidade sinterizada em função da redução de volume na prensagem e da densidade aparente das microesferas. Estes estudos foram realizados com as primeiras bateladas produzidas, cujos dados e resultados se encontram nas Tabelas A.1 e A.2, calcinadas de diversas maneiras e com diferentes graus de drasticidade, numa ampla faixa de temperatura (650 a 900°C).

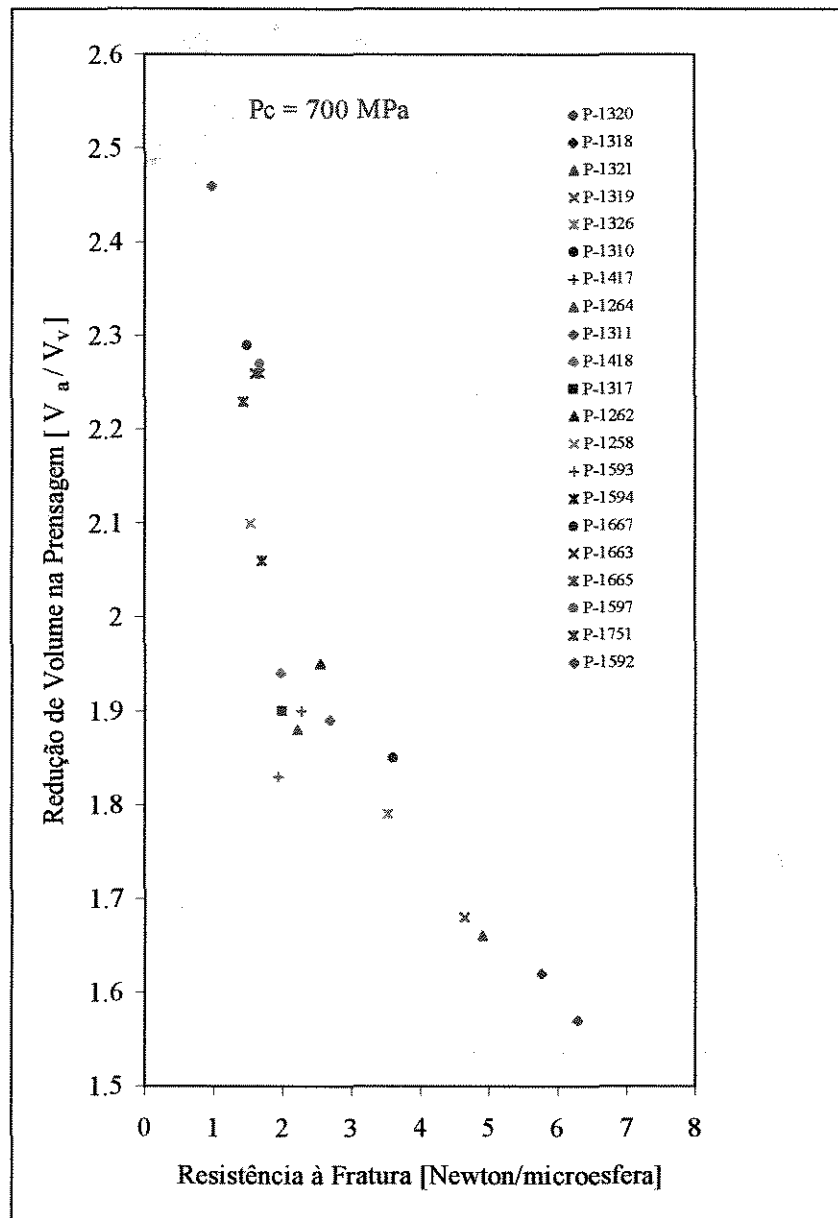


Figura 5.14 - Diminuição da redução de volume na prensagem com o aumento da resistência à fratura.

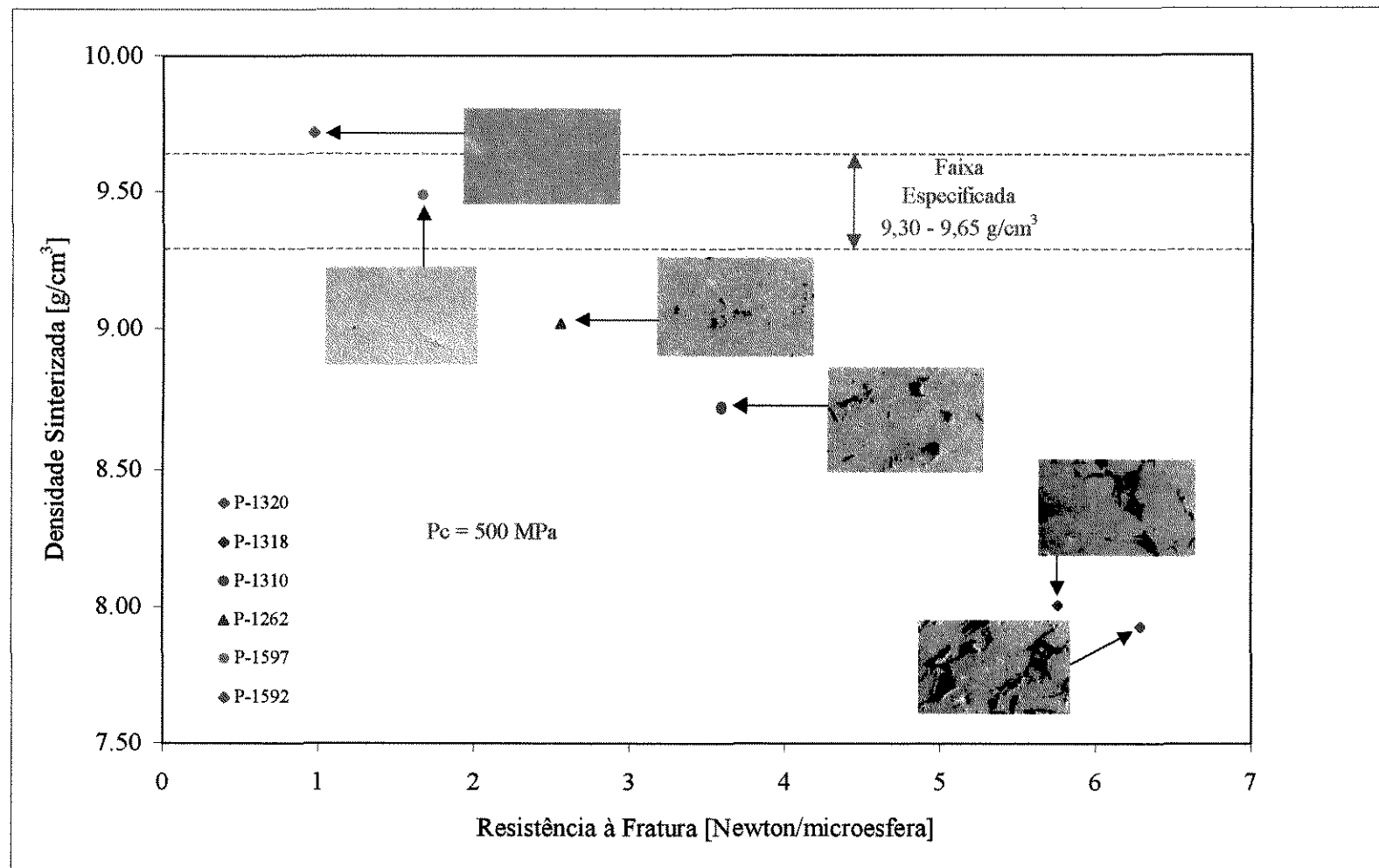


Figura 5.15 - Pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  - Densidade e microestrutura da pastilha sinterizada em função da resistência à fratura.

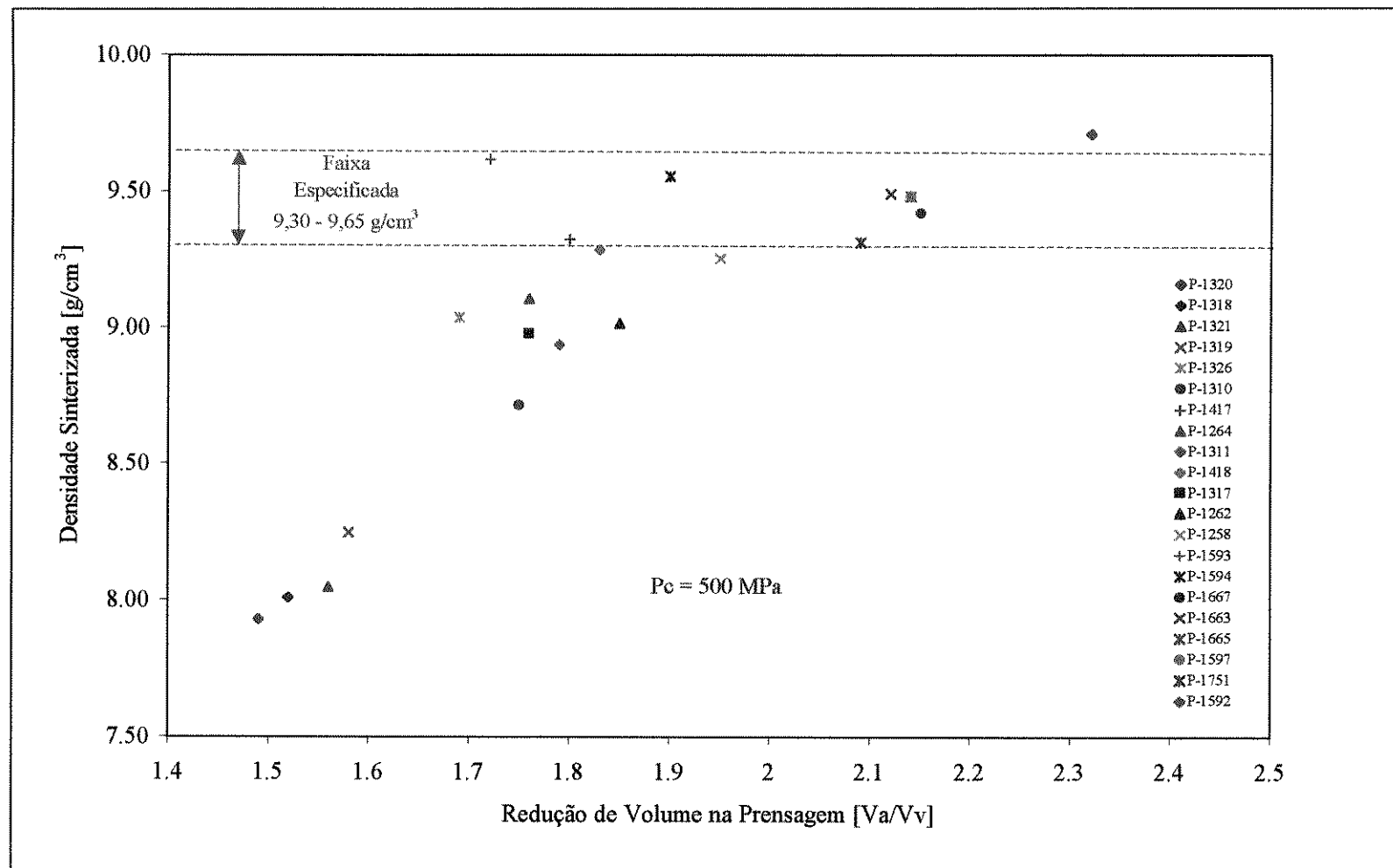


Figura 5.16 - Densidade da pastilha sinterizada em função da redução de volume na prensagem.

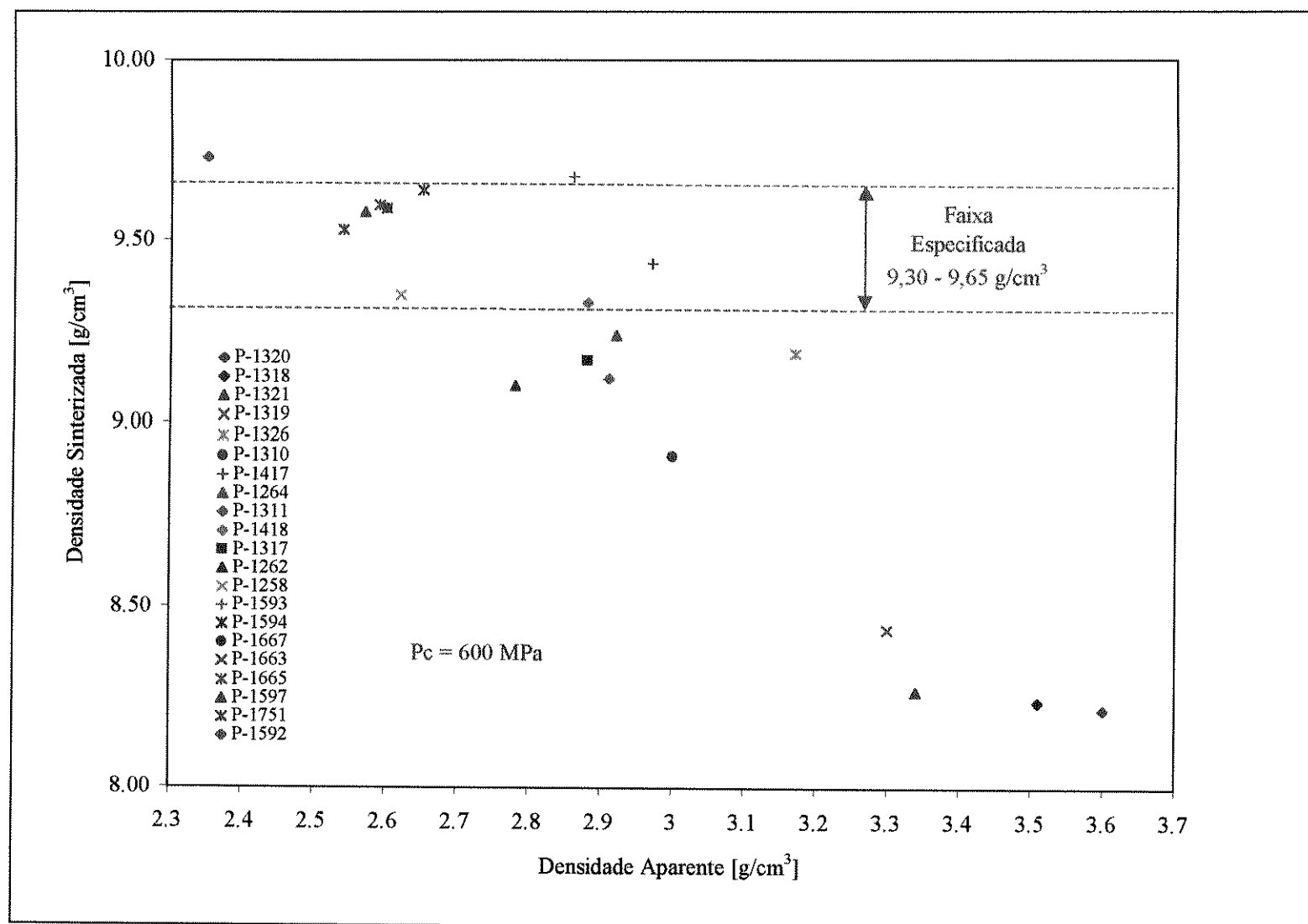
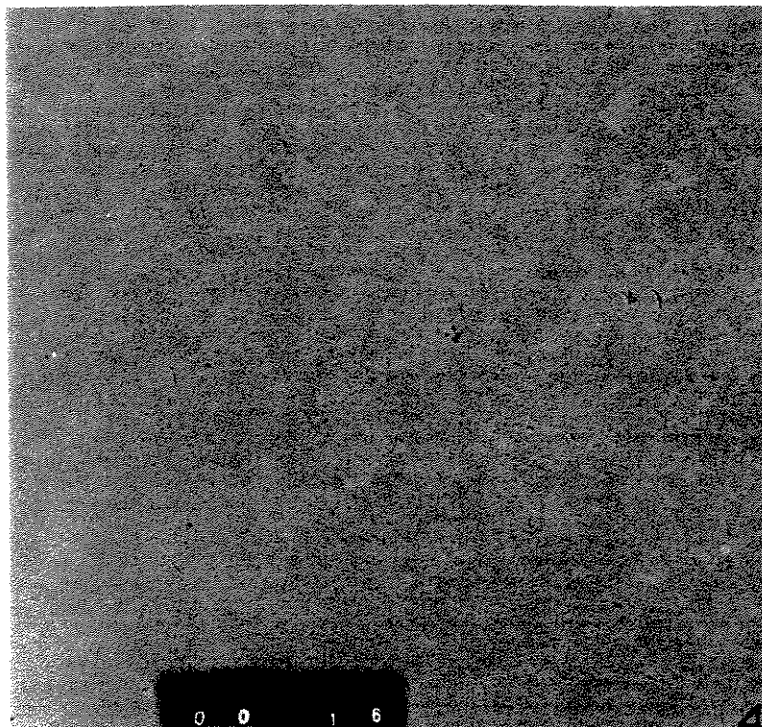


Figura 5.17 - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente da microesfera.

Ficou clara a existência de uma função biunívoca bem definida entre a densidade da microesfera e a densidade final da pastilha sinterizada- $\rho_s$ , e ser possível obter uma expressão matemática para uma função  $\rho_s = \rho_s(\rho_a, P_c)$ , que descrevesse o comportamento e permitisse calcular a densidade que será obtida na pastilha sinterizada fabricada com uma pressão de compactação- $P_c$  e com uma batelada com densidade aparente- $\rho_a$ . E assim calcular a pressão ótima de compactação- $P_{co}$  necessária para se atingir o valor especificado para a densidade sinterizada do combustível ( $\rho_s = 9,50 \text{ g/cm}^3$ ).

O método da pipeta foi desenvolvido porque o método anteriormente usado não permitia uma precisão suficiente para que fosse possível uma análise e comparação confiável dos dados, para se compreender o comportamento. Além disso, ocorreu de uma batelada, que se mostrou muito especial, apresentar um comportamento surpreendente em relação ao comportamento de todas as outras bateladas até então testadas, com densidades aparente de  $2,5 \text{ g/cm}^3$  ou mais, e que necessitavam para se atingir 95%DT, de pressões de compactação relativamente elevadas, acima de 500 MPa. Esta batelada (P-1592), necessitou de apenas cerca de 300 MPa. A causa ficou clara, em parte, ao se medir a sua resistência à fratura, que apresentou um baixo valor, de apenas 0,97 Newton/microesfera, em contraste com todas as outras já fabricadas que apresentaram valores mais elevados, de alguns Newtons. Porém, a causa desta baixa resistência necessitava ser esclarecida. Deveria ser devido a uma densidade mais baixa, ou seja, um material mais poroso, e com isto menos resistente, mais esboroante, o que foi confirmado pelo exame da microestrutura das pastilhas obtidas. Como mostra a Figura 5.18, no caso da pastilha com densidade na faixa especificada, uma microestrutura com os vazios entre as microesferas quase totalmente fechados e porosidade aberta bem mais reduzida. E no caso da pastilha com densidade sinterizada de  $9,72 \text{ g/cm}^3$  (Figura 5.11), uma microestrutura totalmente fechada, porém com densidade muito elevada, fora da faixa especificada. Isto levou ao desenvolvimento do método da pipeta e novas medições de todas as bateladas com este método bem mais preciso, vieram a confirmar que esta batelada realmente possuía uma densidade bem mais baixa que todas as outras. Porém, era preciso descobrir porque isto ocorreu, já que, em princípio, havia sido produzida da mesma forma que as outras. Uma investigação dos dados de fabricação levou então a identificar-se e posteriormente confirmar-se a causa. É que esta batelada havia sido produzida em quantidade maior e assim calcinada com uma camada bem mais grossa de microesferas na bandeja de calcinação (400 gramas ao invés de 160



$$RF = 0,97 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 2,35 \text{ g/cm}^3$$

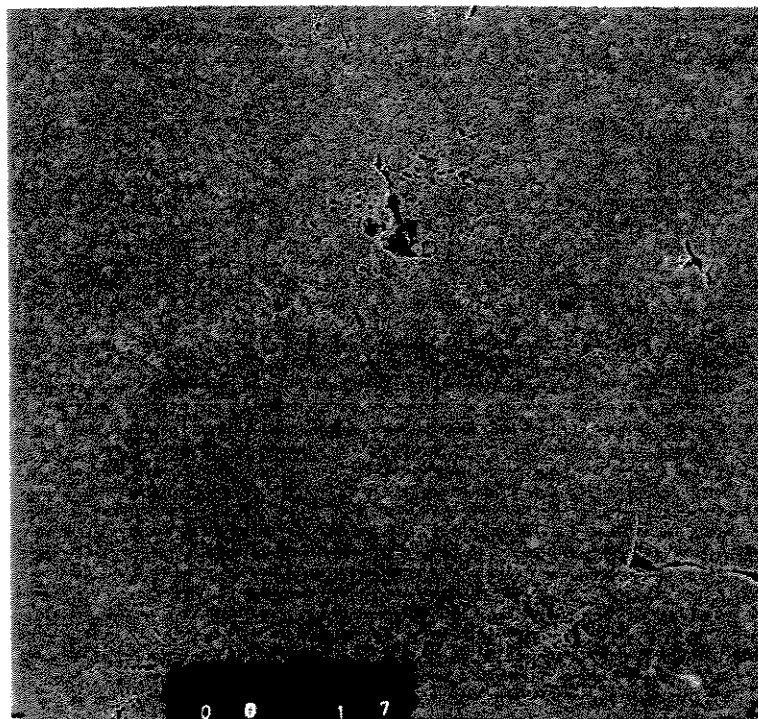
$$S_g = 31,0 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 300 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 4,91 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 2,09$$

50 X



$$\rho_s = 9,52 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

$$0,62 \%V$$

$$11,8 \%P$$

200 X

Figura 5.18 - Pastilha de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  - Microestrutura mais adequada, com porosidade aberta mais reduzida, que se obtém com microesfera possuindo baixa densidade.

Batelada P-1592



gramas normalmente produzidos).

Isto foi feito para se ter uma maior quantidade de material para confecção de corpos de prova (pastilhas), para um trabalho de tese de mestrado. Uma programação foi então proposta e realizada, calcinando-se com diferentes espessuras de camada - EC na bandeja de calcinação, revelando assim interessantes comportamentos, e confirmando a causa (Figura 5.19).

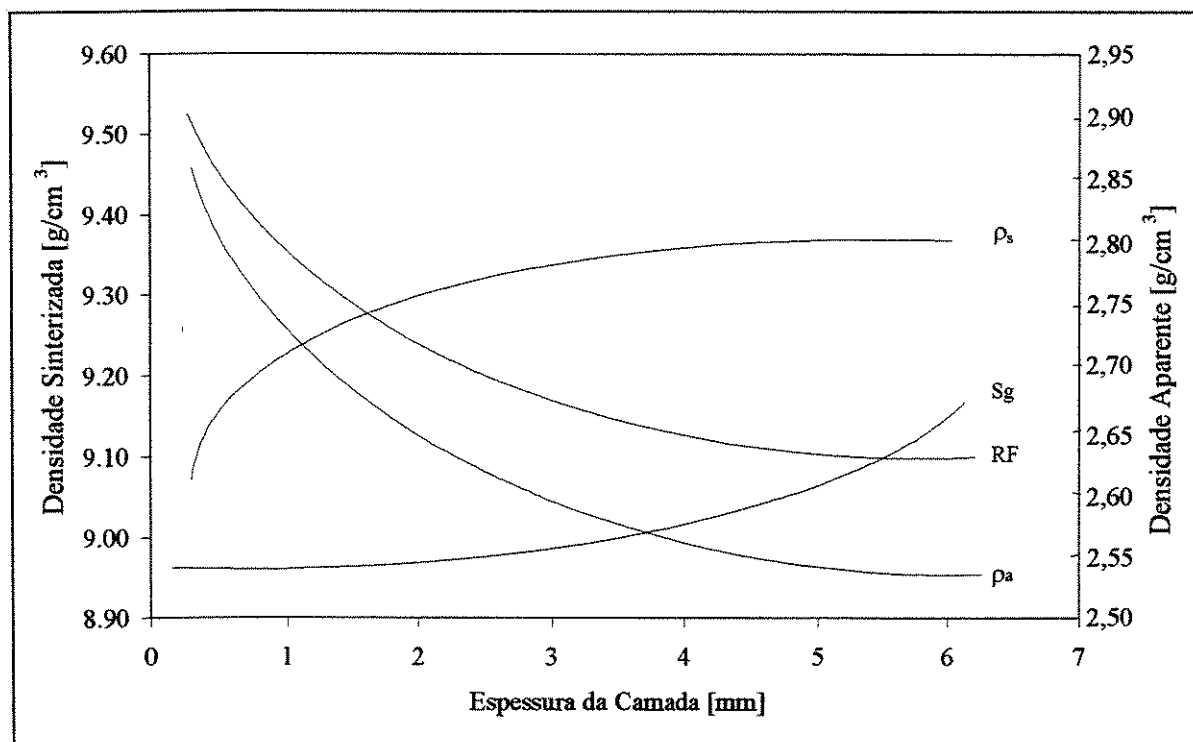


Figura 5.19 - Influência da espessura da camada na bandeja de calcinação nas propriedades das microesferas e consequência no comportamento na peletização.

Confirmou-se que, com o aumento da espessura da camada, a densidade e a resistência à fratura diminuem e a superfície específica aumenta, e assim que a camada fica mais fina, a partir de certo ponto, a densidade e a resistência aumentam drasticamente e a superfície específica diminui apreciavelmente. Em consequência a densidade da pastilha sinterizada diminui com a diminuição da espessura da camada.

Retirou-se progressivamente inúmeras amostras de uma batelada desde a superfície da camada de microesferas até o fundo da bandeja, através de uma tampa de

frasco de plástico atritado com uma flanela para carregá-la eletrostaticamente e então atrair as microesferas camada por camada, resultando na Figura 5.20.

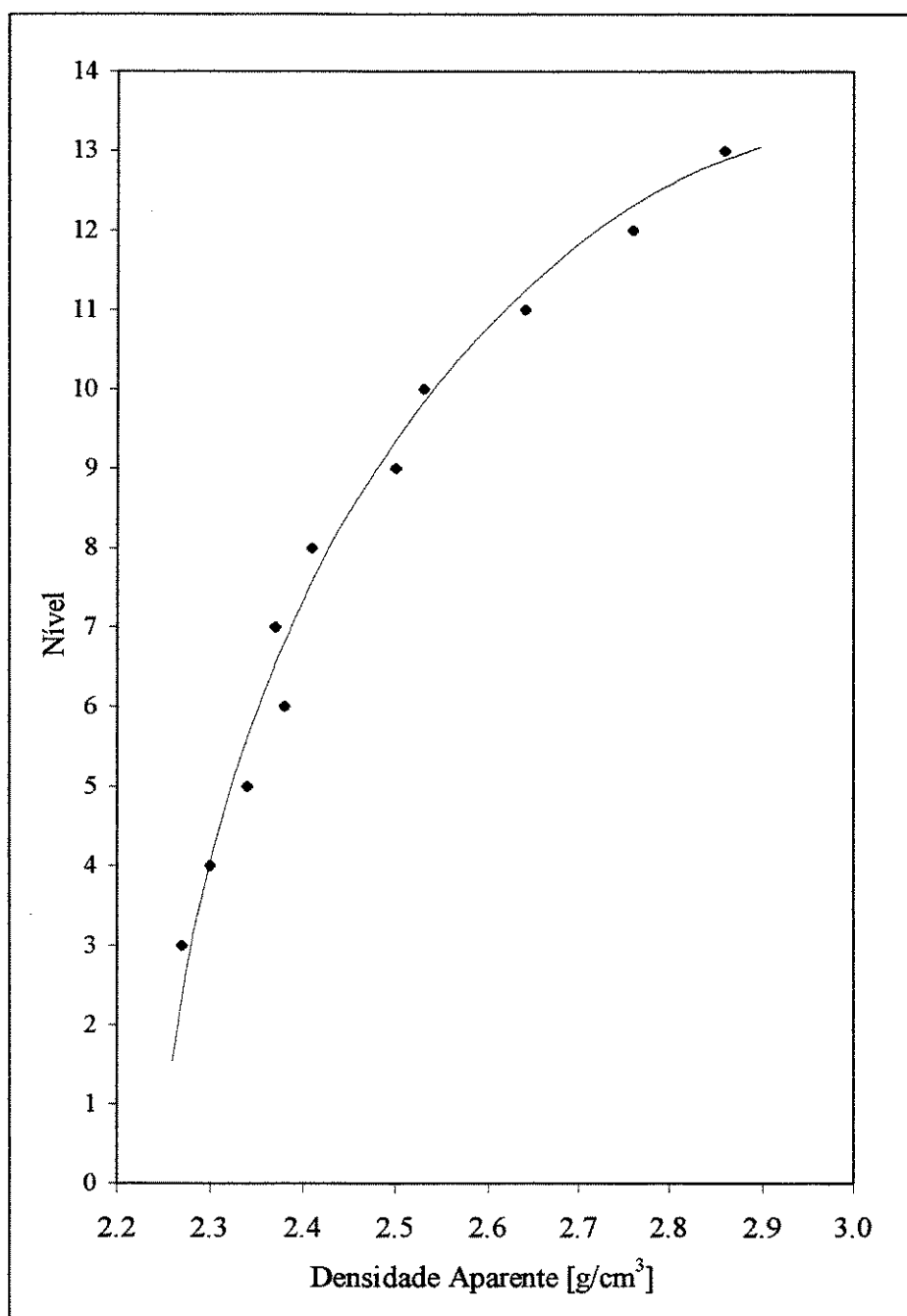


Figura 5.20 - Variação da densidade aparente ao longo da camada de microesferas na bandeja de calcinação.

Como se vê, as da superfície apresentam alta densidade e as do fundo o contrário. Isto veio esclarecer também, porque as pastilhas apresentavam uma certa inomogeneidade

na sua estrutura de poros, com áreas apresentando mais poros que outras. As áreas com mais poros correspondendo às microesferas do fundo da bandeja, e as com menos poros às microesferas da superfície. Isto levou a projetar-se a já mencionada câmara rotativa de inconel para ser acoplada a um forno mufla modificado, a fim de se obter microesferas e consequentemente microestruturas nas pastilhas, mais homogêneas. E isto veio realmente a ocorrer, como mostram as Figuras 5.21 e 5.22.

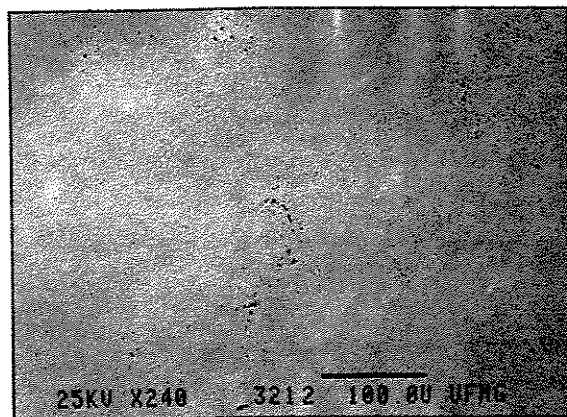


Figura 5.21 - Distribuição de poros não-uniforme de uma pastilha de  $(Th,5\%U)O_2$  fabricada com microesferas calcinadas em bandeja.

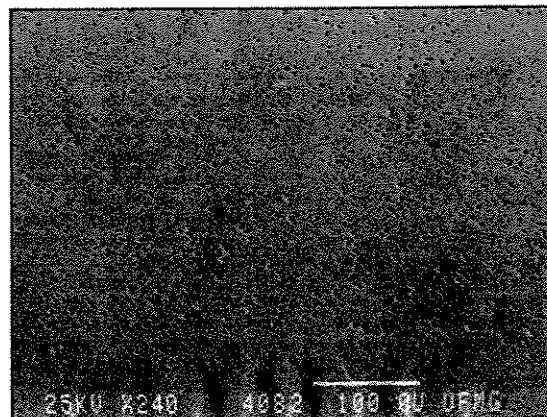


Figura 5.22 - Distribuição de poros uniforme de uma pastilha de  $(Th,5\%U)O_2$  fabricada com microesferas calcinadas em câmara rotativa.

Um estudo comparativo com os dados de bateladas calcinadas a temperaturas mais baixas (650 e 700°C) e longos tempos (20-24 horas) e também a temperaturas mais altas ( $\geq 900^\circ C$ ), mostrou que as propriedades e consequentemente o comportamento do material na peletização, são sensível e fundamentalmente determinados pelos parâmetros da etapa de calcinação. Pode-se escrever que:

$$RF = RF(T_c, t_c, EC) \quad (5.7)$$

$$\rho_M = \rho_M(T_c, t_c, EC) \quad (5.8)$$

$$S_g = S_g(T_c, t_c, EC) \quad (5.9)$$

e que portanto a função (1.1) poderia ser colocada na seguinte forma:

$$\rho_s = \rho_s (T_c, t_c, EC, P_c) \quad (5.10)$$

no caso de calcinação em bandeja, e no caso de calcinação em câmara rotativa:

$$\rho_s = \rho_s (T_c, t_c, P_c) \quad (5.11)$$

pois neste caso não existiria o parâmetro EC.

Ficou claro que ocorre uma nítida correlação entre a densidade da microesfera -  $\rho_M$  e a sua resistência à fratura - RF:

$$RF = RF (\rho_M) \quad (5.12)$$

Pôde-se então substituir RF por RF(  $\rho_M$  ) na função (1.1), tornando-a mais simples:

$$\rho_s = \rho_s (\rho_M, S_g, P_c) \quad (5.13)$$

Obteve-se uma expressão matemática que descreve o comportamento, para o caso restrito de bateladas produzidas com adição de 30 g/l de fuligem formadora de poros , e calcinadas a 850°C por 3 horas, variando-se apenas a espessura de camada de microesferas na bandeja de calcinação - EC (Tabelas A.3 e A.4). Como  $T_c$  e  $t_c$  são constantes (850°C/3horas),  $\rho_M$  e  $S_g$  dependendo do mesmo parâmetro EC, pôde-se então fazer:

$$S_g = S_g (\rho_M) \quad (5.14)$$

e assim escrever  $\rho_s$  na função (5.13) em função apenas de  $\rho_M$  e  $P_c$ :

$$\rho_s = \rho_s (\rho_M, P_c) \quad (5.15)$$

Obteve-se então uma expressão matemática para a função (5.15), tomando-se a densidade aparente  $\rho_a$ , obtida através do método da pipeta, como medida da densidade das

microesferas- $\rho_M$ . Foi obtida usando-se o seguinte artifício: tomou-se como referência a densidade teórica do  $(Th,5\%U)O_2$  ( $\rho_{th} = 10,05 \text{ g/cm}^3$ ), e fez-se a diferença entre  $\rho_{th}$  e a densidade sinterizada  $\rho_s$  crescer exponencialmente com o aumento da densidade aparente da microesfera  $\rho_a$  (vale dizer, com o aumento da resistência à fratura - Figura 5.23). Tomou-se arbitrariamente esta função devido aos dados formarem uma faixa com forma semelhante a uma curva logarítmica, sem se preocupar com o comportamento ser ou não ser este, mas procurando obter uma ferramenta que, na prática e na faixa estudada, funcionasse satisfatoriamente para se fazer cálculos estimativos dos resultados a serem obtidos a partir das propriedades das microesferas. O mesmo se aplica às funções utilizadas no restante do modelo.

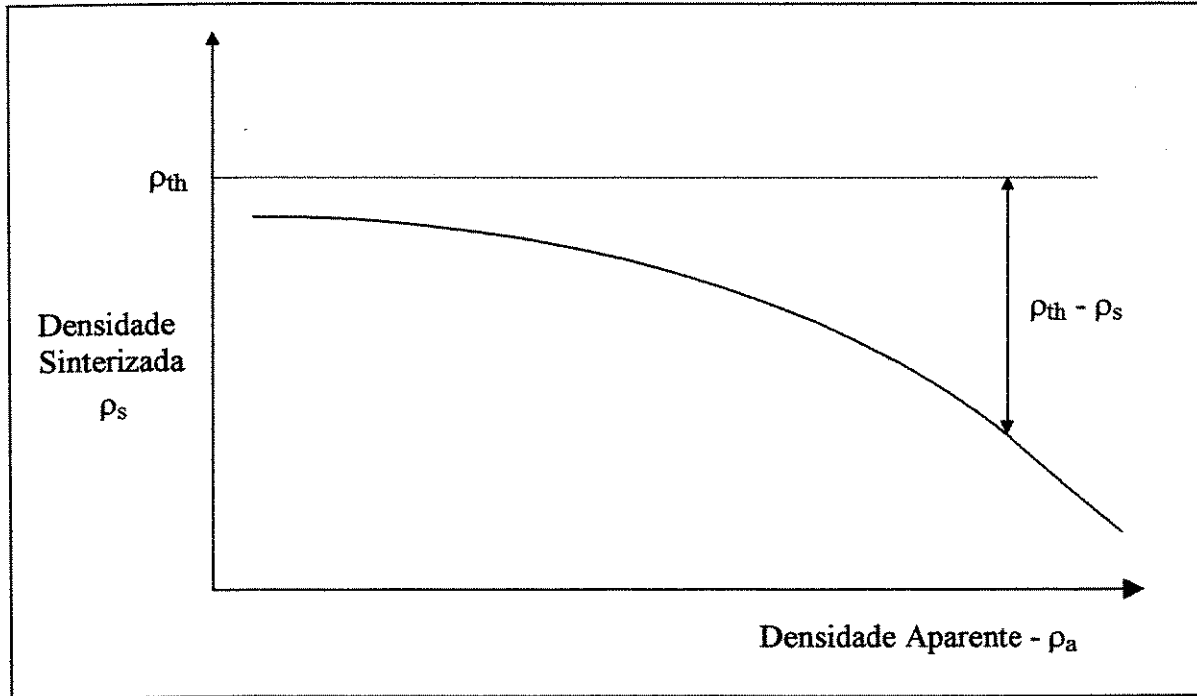


Figura 5.23 - Aumento da diferença entre a densidade teórica e a densidade da pastilha sinterizada com o aumento da densidade da microesfera.

Estabeleceu-se assim a seguinte expressão para descrever o comportamento:

$$\ln (\rho_{th} - \rho_s) = a \cdot \rho_a + b \quad (5.16)$$

$$\therefore \rho_s = \rho_{th} - \exp [a \cdot \rho_a + b] \quad (5.17)$$

Através do método dos mínimos quadrados obteve-se para cada pressão de compactação os valores para a e b mostrados na Tabela 5.1.

Pressão de Compactação Mpa	a cm <sup>3</sup> /g	B Adimensional	Fator de correlação
300	1,021	- 2,893	0,96
400	1,161	- 3,507	0,94
500	1,231	- 3,897	0,95
600	1,289	- 4,210	0,95
700	1,293	- 4,364	0,95

Tabela 5.1 - Resultado do ajuste da equação (5.17).

Foi possível ajustar, também através do método dos mínimos quadrados, as seguintes expressões para a e b:

$$a = 0,329 \ln P_c - 0,832 \quad (r = 0,97) \quad (5.18)$$

$$b = -1,759 \ln P_c + 7,081 \quad (r = 0,99) \quad (5.19)$$

Substituindo-se em (5.17) obteve-se a seguinte expressão matemática para a função (5.15):

$$\rho_s = \rho_{th} - \exp[(0,329 \ln P_c - 0,832). \rho_a - 1,759 \ln P_c + 7,081] \quad [g/cm^3] \quad (5.20)$$

Assim é possível calcular através de (5.20), para qualquer pressão de compactação, a densidade que será obtida na pastilha sinterizada para qualquer valor de densidade aparente das microesferas calcinadas a 850°C/3h.

A figura 5.24 mostra os valores de densidade sinterizada obtidos através de cálculos com a equação (5.20) em comparação com os valores experimentais.

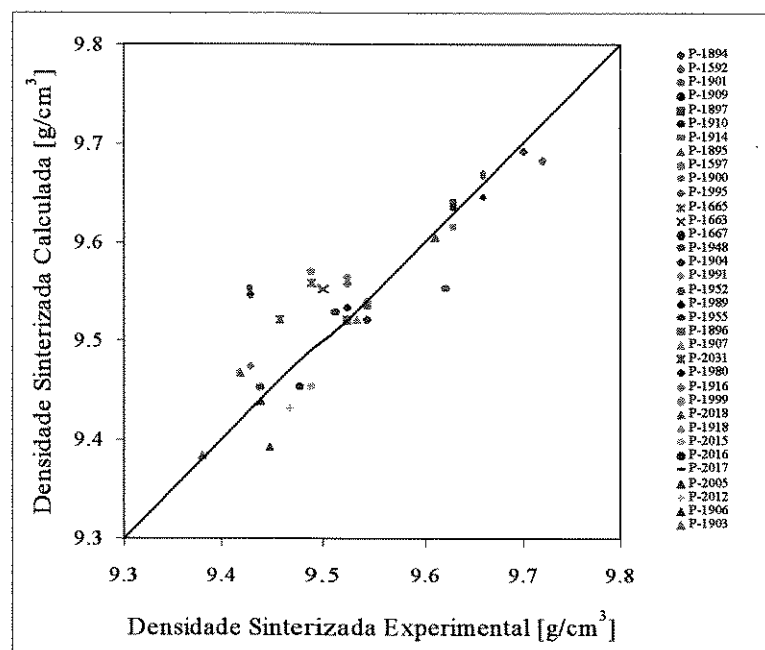


Figura 5.24 – Comparação entre os valores calculados para a densidade sinterizada com a equação (5.20) e os valores experimentais.

Explicitando-se  $P_c$  em (5.20) tem-se:

$$P_c = \exp \left[ \frac{\ln(\rho_{th} - \rho_s) + 0,832 \cdot \rho_a - 7,081}{0,329 \cdot \rho_a - 1,759} \right] \quad [\text{MPa}] \quad (5.21)$$

Através desta equação é possível calcular a pressão necessária para se fabricar pastilhas com uma determinada densidade  $\rho_s$  a partir de microesferas calcinadas a 850°C/3h e possuindo uma determinada densidade aparente  $\rho_a$ .

Fazendo-se em (5.21)  $\rho_{th} = 10,05 \text{ g/cm}^3$  para o combustível  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  e  $\rho_s$  igual à densidade nominal especificada para o combustível ( $9,50 \text{ g/cm}^3$ ), obteve-se a seguinte expressão para a pressão ótima de compactação -  $P_{co}^{850}$  para este grupo calcinado a 850°C/3horas:

$$P_{co}^{850} = \exp \left( \frac{0,832 \cdot \rho_a - 7,679}{0,329 \cdot \rho_a - 1,759} \right) \quad [\text{MPa}] \quad (5.22)$$

Assim, conhecida a densidade aparente das microesferas através do método da pipeta, é possível calcular a pressão ótima de compactação através da equação (5.22), sem que seja necessário fazer um ensaio de peletização para o levantamento das curvas características. Esta equação se ajusta muito bem aos valores de pressão ótima de compactação extraídos de 39 curvas características ( $\chi^2 = 1,37$ ).

A Figura 5.25 mostra a família de curvas correspondentes a equação (5.20), para cada valor inteiro da pressão de compactação, e as Figuras 5.26, 5.27 e 5.28, como os dados se ajustam às curvas correspondentes às equações (5.20) e (5.22).

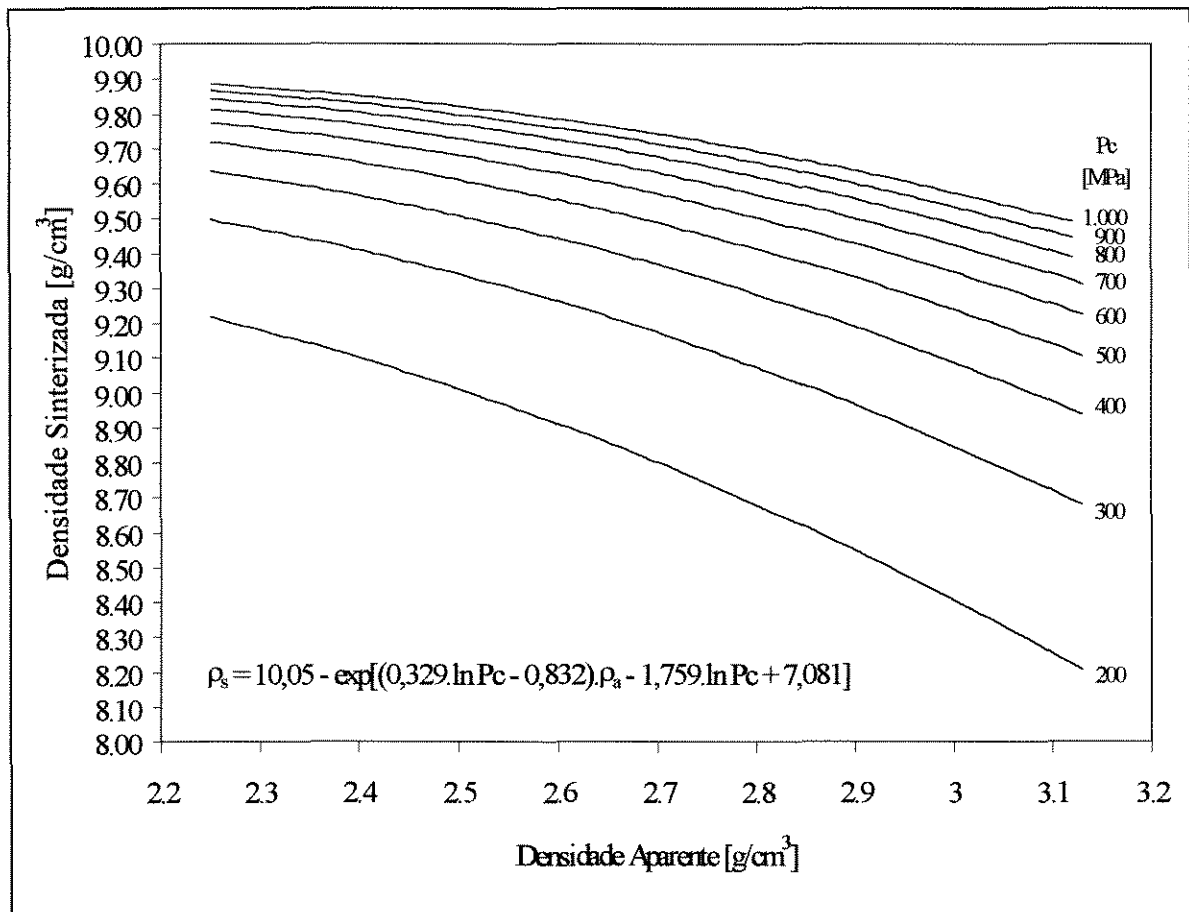


Figura 5.25 - Família de curvas de densidade sinterizada em função da densidade aparente das microesferas.



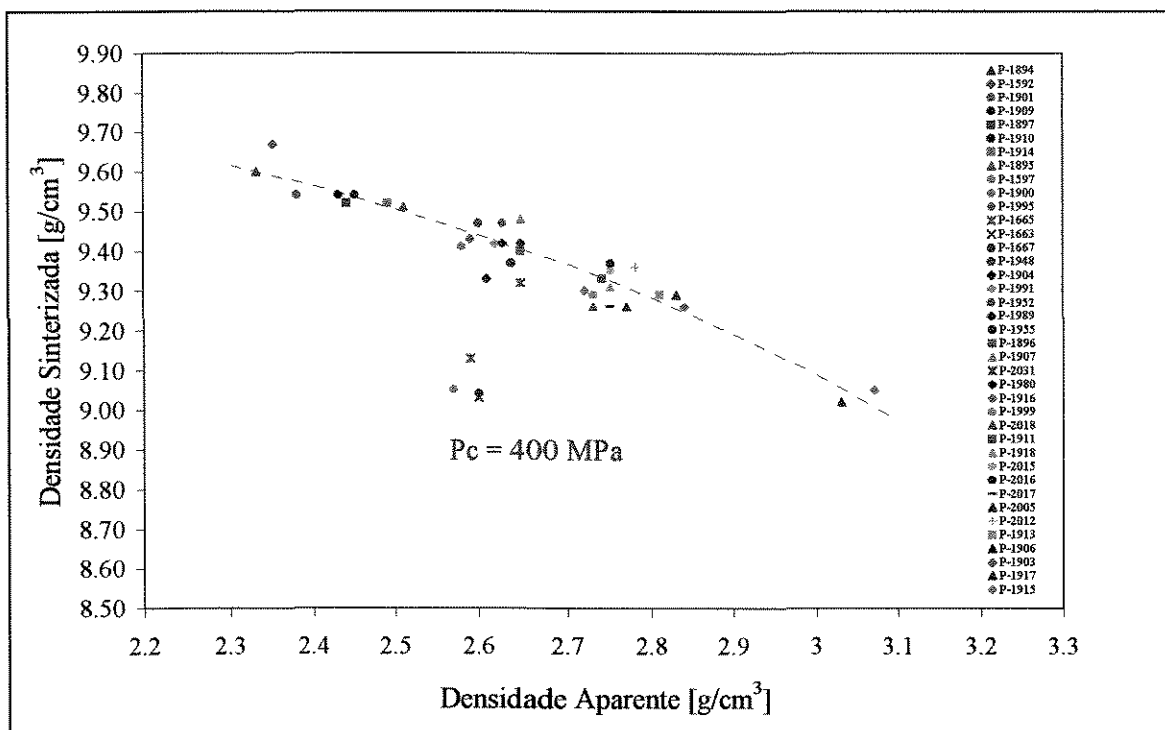


Figura 5.26 - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente das microesferas para pressão de compactação de 400 MPa.

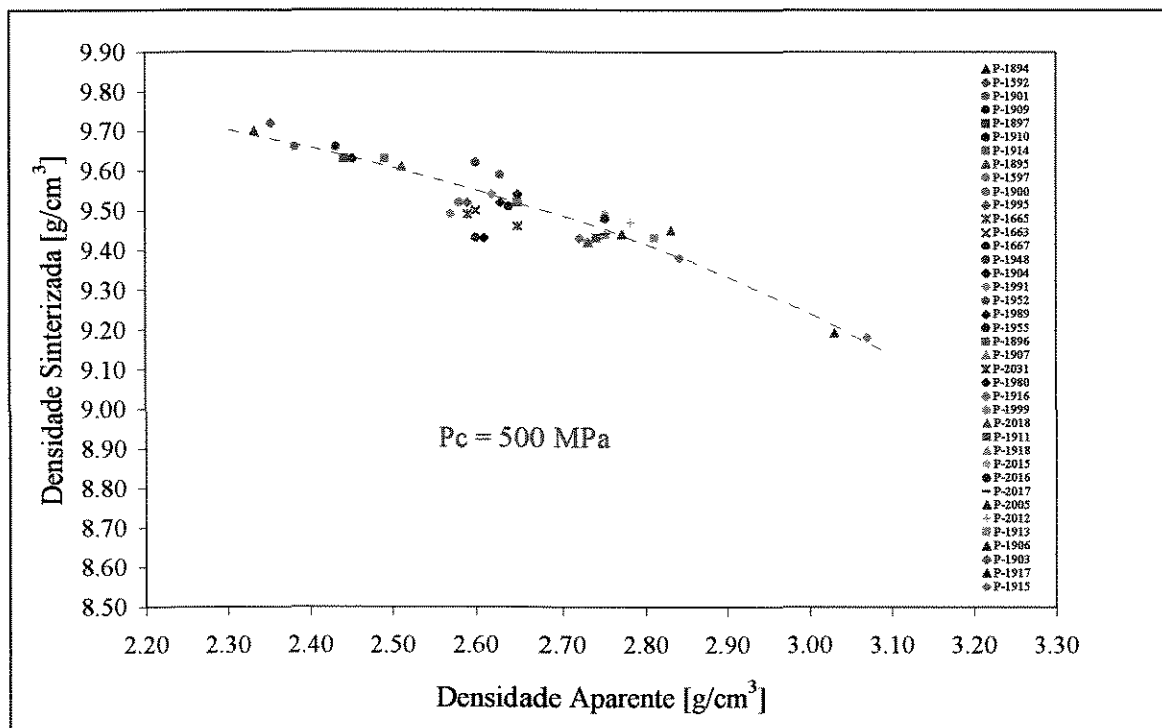


Figura 5.27 - Densidade da pastilha sinterizada em função da densidade aparente das microesferas para pressão de compactação de 500 MPa.

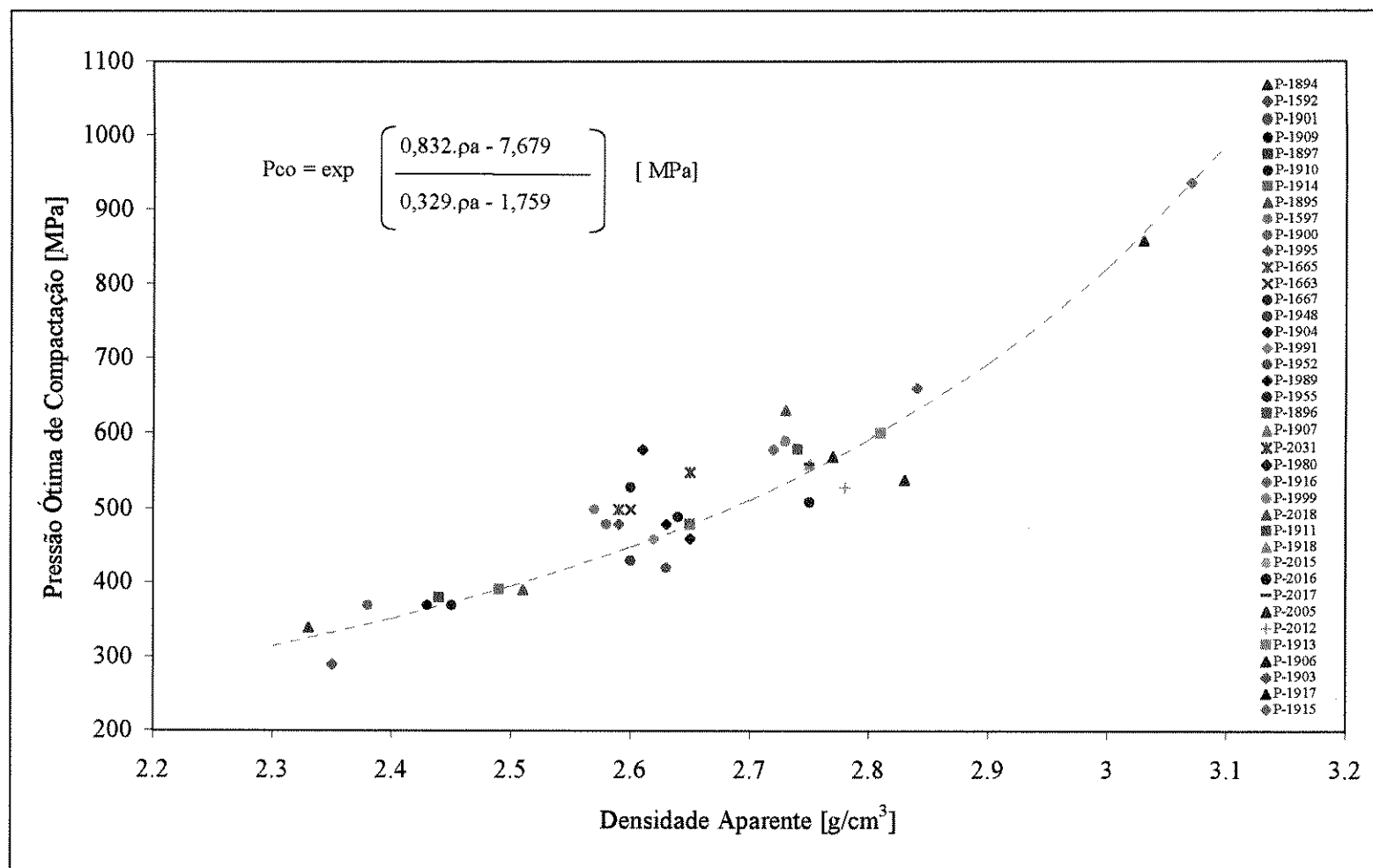


Figura 5.28 - Aumento da pressão ótima de compactação com o aumento da densidade aparente das microesferas.

A Figura 5.29 mostra os valores de densidade que seriam obtidas nas pastilhas sinterizadas, prensando-se cada batelada com a pressão ótima de compactação calculada com a equação (5.22). Os valores de densidade foram extraídos das respectivas curvas características de prensagem e sinterização (Figuras 5.1 e 5.2).

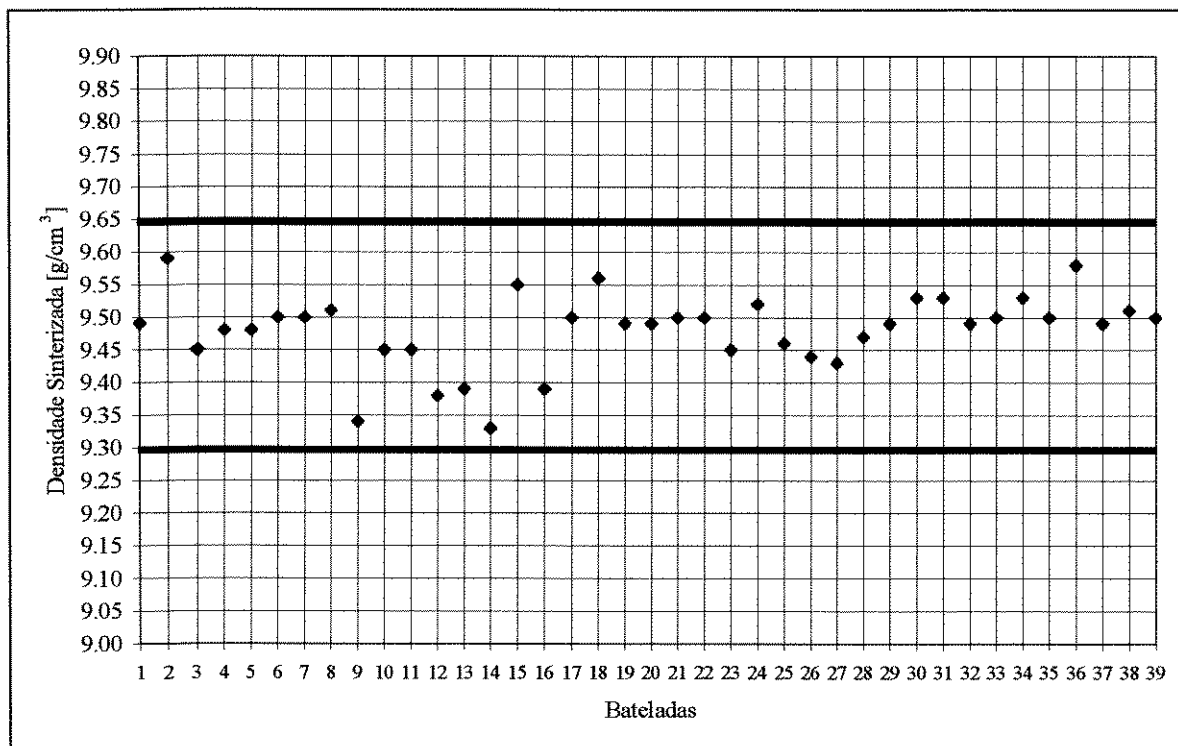


Figura 5.29 - Valores de densidade sinterizada que seriam obtidos prensando-se as bateladas com valores calculados para a pressão ótima de compactação.

Como se vê, para todas as bateladas seriam obtidas pastilhas com densidades na faixa especificada para o combustível (9,30 a 9,65 g/cm³). Não há necessidade de um pré-teste de peletização para levantamento das curvas características, e então determinar-se  $P_{co}$ .

Basta medir a densidade aparente- $\rho_a$  da batelada de microesferas e calcular  $P_{co}^{850}$  através da equação (5.22), a qual passou a ser uma eficiente ferramenta na peletização para estimar a faixa de pressões a serem empregadas para cada nova batelada de microesferas.

A Figura 5.30 mostra um gráfico dos valores experimentais de  $P_{co}$  em comparação com os valores calculados com a equação (5.22).

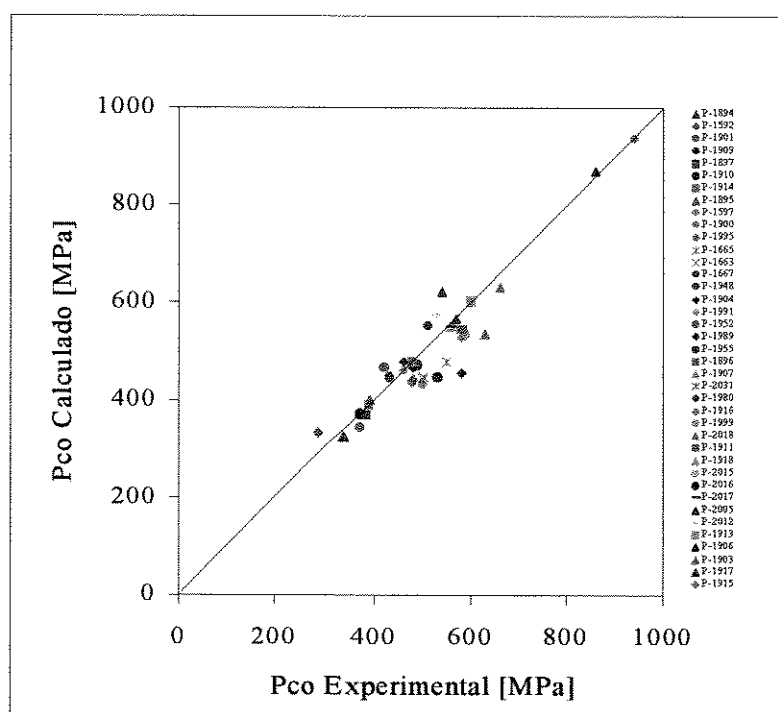


Figura 5.30 - Comparação entre os valores calculados com a equação (5.22) e os valores experimentais da pressão ótima de compactação- $P_{co}$ .

Os valores experimentais de  $P_{co}$  também foram extraídos de curvas características das bateladas conforme exemplificado na Figura 5.31.

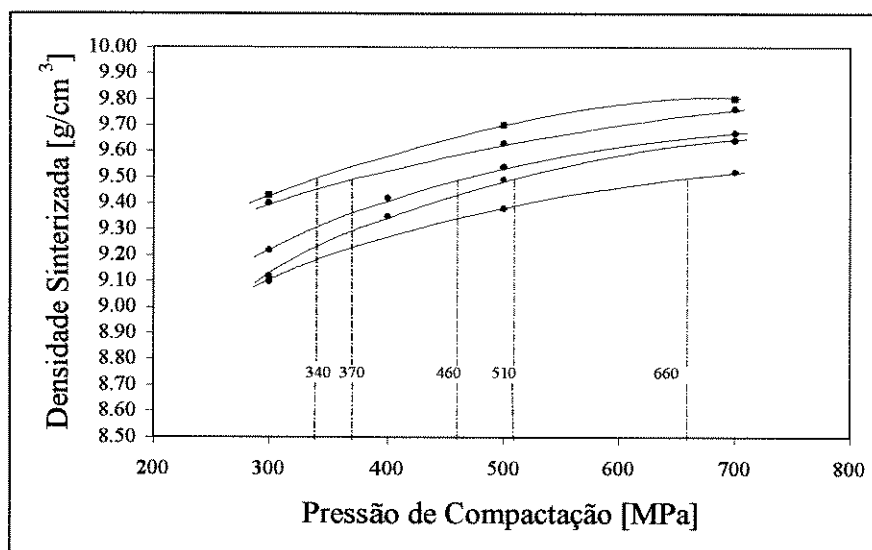


Figura 5.31 - Curvas típicas de densidade sinterizada em função da pressão de compactação.

Apesar de microestruturas já bem melhoradas estarem sendo obtidas com estes parâmetros de fabricação (850°C/3h), permanecia ainda a necessidade de otimizá-la, fazendo desaparecer totalmente a chamada microestrutura tipo “Amora”, ou seja, desaparecer com os espaços vazios remanescentes entre as microesferas (sem no entanto com isso ultrapassar a faixa especificada para a densidade do combustível).

Mesmo o melhor resultado até então obtido, com a batelada P-1592 calcinada com espessura de camada mais grossa resultando na menor densidade e resistência até então obtida ( $2,35 \text{ g/cm}^3 \times 0,97 \text{ Newton/microesfera.}$ ), necessitava ainda uma otimização, pois resultou em teores mais elevados de carbono e enxofre, verificando-se também devido a isto, a ocorrência de manchas escuras na região basal das pastilhas em contato com o bote de sinterização de molibdênio, indicadoras de interações entre o molibdênio e o  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  provocadas pela saída do excesso de carbono e enxofre da pastilha durante o processo de sinterização.

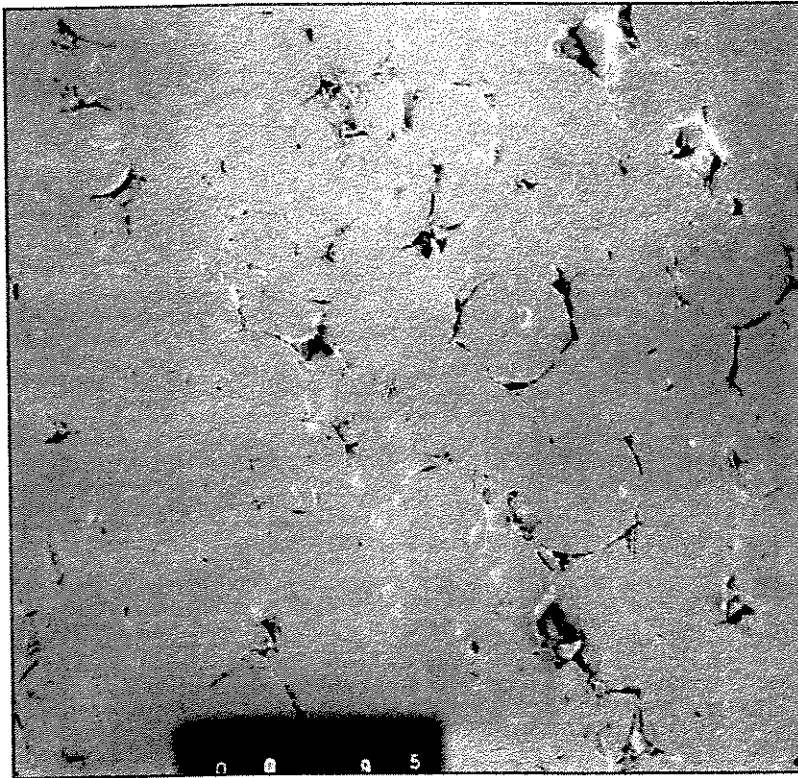
Ao se passar a fazer as calcinações em câmara rotativa para se ter maior homogeneidade, obteve-se densidades aparente um tanto quanto elevadas relativamente às calcinações em bandeja, indicando portanto a necessidade de uma otimização também neste aspecto de redução da densidade das microesferas quando se calcina na câmara, através de alterações nos parâmetros do processo de fabricação.

### 5.1 - Influência da Superfície Específica - Generalização do Modelo

Comparou-se os dados deste grupo restrito (850°C/3h), com os dados de outras bateladas calcinadas a temperaturas mais baixas (650°C), e que conseqüentemente apresentaram valores de superfície específica mais elevados que este grupo restrito, e com isto possuindo maior atividade para sinterizar acarretando pastilhas sinterizadas com densidades comparativamente mais elevadas. Comparou-se também com os resultados das bateladas calcinadas a temperaturas mais elevadas e que conseqüentemente apresentaram valores de superfície específica mais reduzidos. Isto possibilitou então generalizar o modelo, ou seja, levar em conta também a superfície específica- $S_g$  das microesferas, e obter uma expressão matemática para a função geral (1.1), além de mostrar qual o caminho para desaparecer finalmente com a indesejável porosidade grossa, otimizando-se a microestrutura do novo combustível, como se mostra a seguir.

Como as bateladas de superfície específica mais elevada necessitaram em consequência de sua maior atividade para sinterizar, de uma menor pressão ótima de compactação para atingir o alvo especificado de  $\rho_s = 9,50 \text{ g/cm}^3$ , atingem esta densidade com um grau menor de fechamento dos espaços vazios entre as microesferas, resultando em porosidade  $>10 \text{ }\mu\text{m}$ , como mostram as Figuras 5.32 e 5.33. Este é o pior caso. Como o material possui atividade para sinterizar relativamente mais elevada, não se pode na prensagem fechar totalmente os vazios entre as microesferas pois a densidade sinterizada ultrapassaria a faixa especificada para o combustível (como no caso da pastilha com  $\rho_s = 9,72 \text{ g/cm}^3$  da Figura 5.11). Além de resultar em presença de porosidade grossa, resulta também em elevada porosidade aberta. Grande parte da porosidade existente é aberta, ou seja, existe pouca porosidade fechada para compensação do inchamento sob irradiação, como se pode observar nas fotografias. Enfim microestruturas totalmente fora das especificações do combustível.

Concluiu-se então que, para se eliminar esta indesejável porosidade grossa, é necessário que se produza microesferas não com elevada atividade para sinterizar, mas ao contrário, é necessário que se produza microesferas com superfície específica o mais baixa possível. Ou seja, compensar a menor densificação na sinterização causada por uma menor superfície específica, através de uma maior “densificação” na prensagem, implicando em um melhor fechamento dos vazios entre as microesferas. Atingir a densidade de  $9,50 \text{ g/cm}^3$ , não às custas de uma elevada atividade para sinterizar, mas às custas de elevado grau de fechamento dos vazios (valores de  $V_a / V_v$  mais elevados). Diminuindo-se a superfície específica acarretaria necessidade de pressões de compactação um pouco maiores para compensar a menor atividade para sinterizar, o que seria benéfico, pois fecharia mais os espaços vazios, diminuindo e eliminando finalmente a indesejável porosidade grossa, sem no entanto ultrapassar a faixa especificada para a densidade sinterizada. E além disso evitaria o desaparecimento da porosidade fechada necessária à compensação do inchamento.



$$RF = 1,94 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 2,86 \text{ g/cm}^3$$

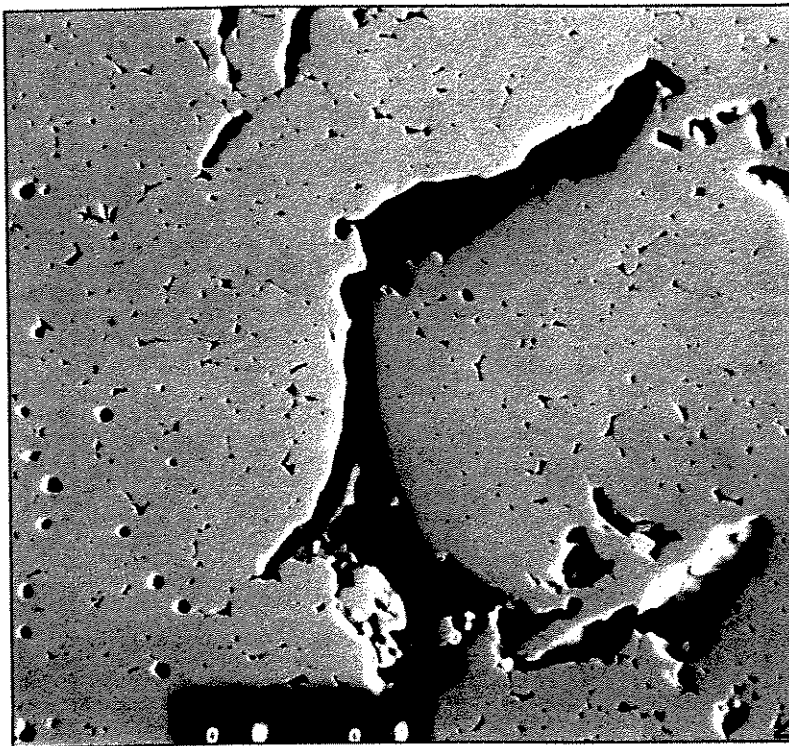
$$S_g = 52,4 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 400 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 4,69 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,64$$

50 X

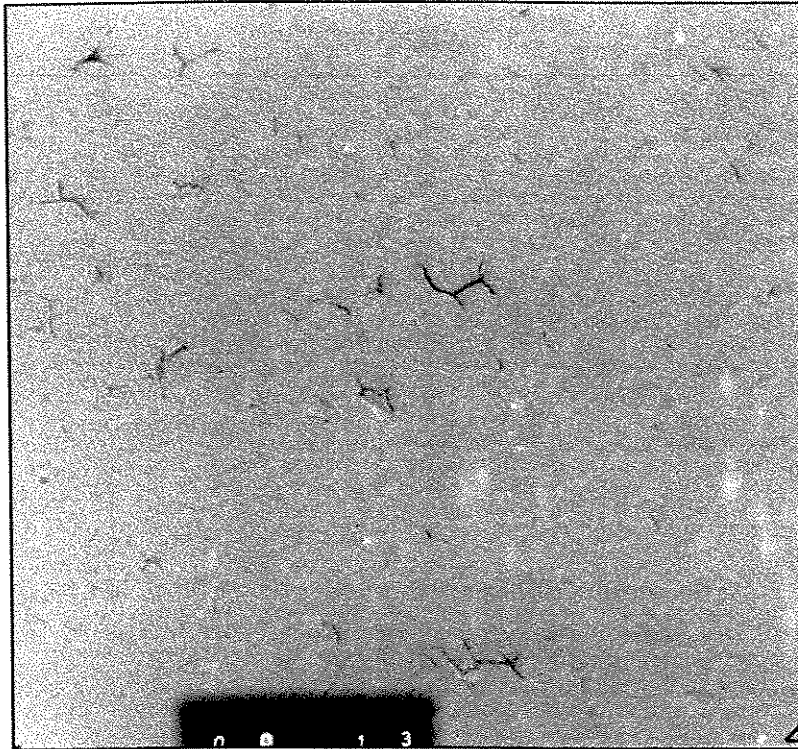


$$\rho_s = 9,51 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}: \\ 3,64 \%V \\ 68,2 \%P$$

200 X

Figura 5.32 - Microestrutura de pastilha de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  fabricada com microesferas possuindo elevada superfície específica ( $S_g = 52,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



$$RF = 1,70 \text{ N/mic.}$$

$$\rho_a = 2,65 \text{ g/cm}^3$$

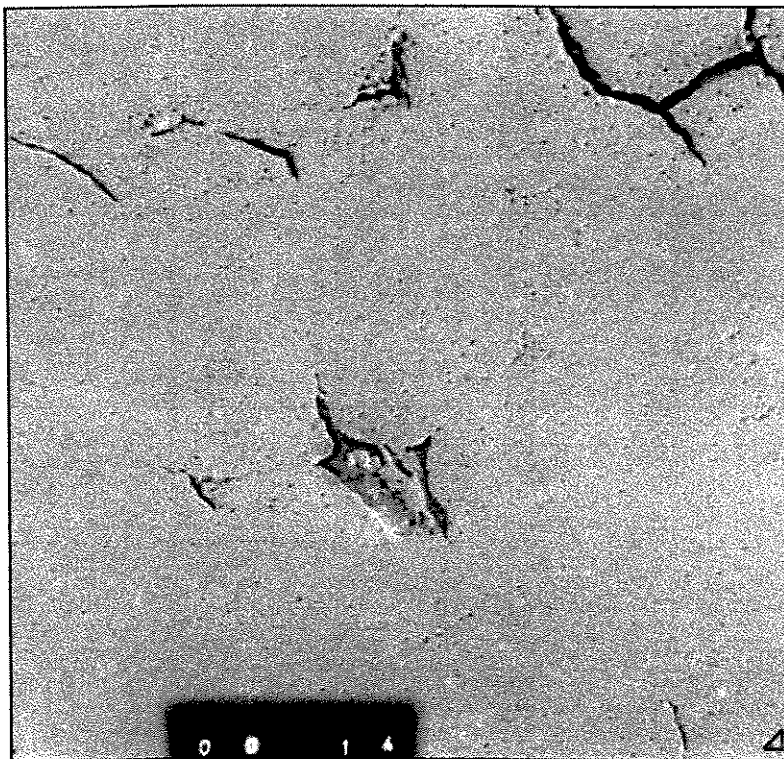
$$S_g = 42,8 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$P_c = 400 \text{ MPa}$$

$$\rho_v = 4,81 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 1,81$$

50 X



$$\rho_s = 9,46 \text{ g/cm}^3$$

$$P_{aberta}:$$

$$1,86 \%V$$

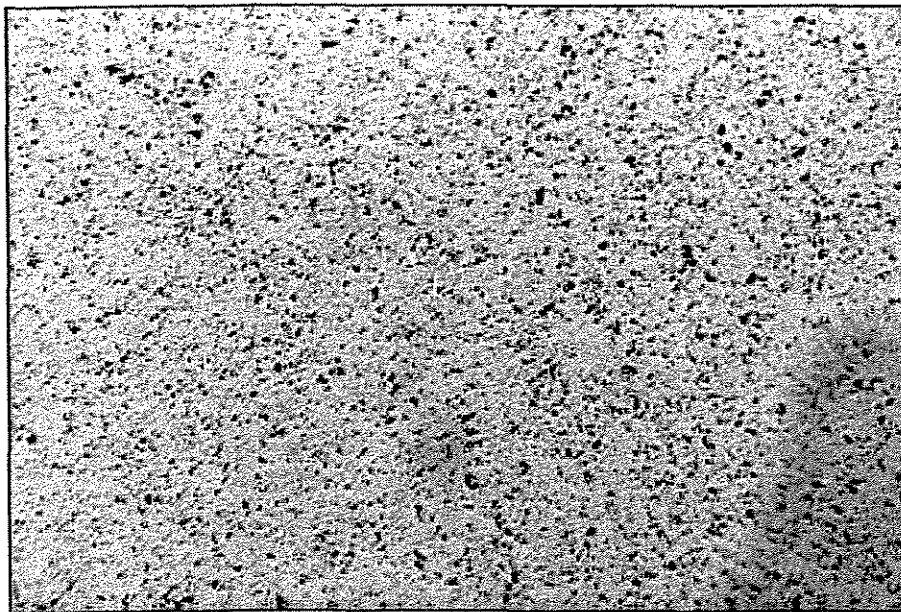
$$31,6 \%P$$

200 X

Figura 5.33 - Microestrutura de pastilha de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  fabricada com microesferas possuindo elevada superfície específica ( $S_g = 42,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



Esta tese foi corroborada experimentalmente obtendo-se microestruturas otimizadas, possuindo baixa porosidade aberta e totalmente isentas de porosidade grossa, com uma distribuição homogênea e monomodal de poros com o pico da distribuição situado entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  como exigido pela especificação do combustível. Aumentou-se a temperatura de calcinação para diminuir a superfície específica. Porém, aumentar a temperatura de calcinação causaria ao mesmo tempo aumento indesejável da densidade e da resistência à fratura da microesfera. A solução para evitar isto foi então aumentar a porosidade da microesfera através de aumento do teor da fuligem formadora de poros, ou seja, causar um deslocamento para baixo na densidade do material. Produziu-se bateladas com teores aumentados de fuligem (38,45,56 e 60 g/l), e calcinou-se a temperaturas mais elevadas, na faixa de 900 a 1.000°C. O aumento do teor de fuligem causou o desejado deslocamento na densidade do material, e o aumento da temperatura de calcinação a desejada alteração na superfície específica. Obteve-se microesferas com densidades até mesmo mais baixas, apesar da temperatura de calcinação mais elevada, e possuindo simultaneamente baixa densidade e baixa superfície específica, e pastilhas com as microestruturas otimizadas mostradas na Figura 5.34, onde se vê que não há mais nenhum vestígio de microesferas, tal como se supôs que ocorreria, ou seja, desapareceu a microestrutura tipo “Amora”.



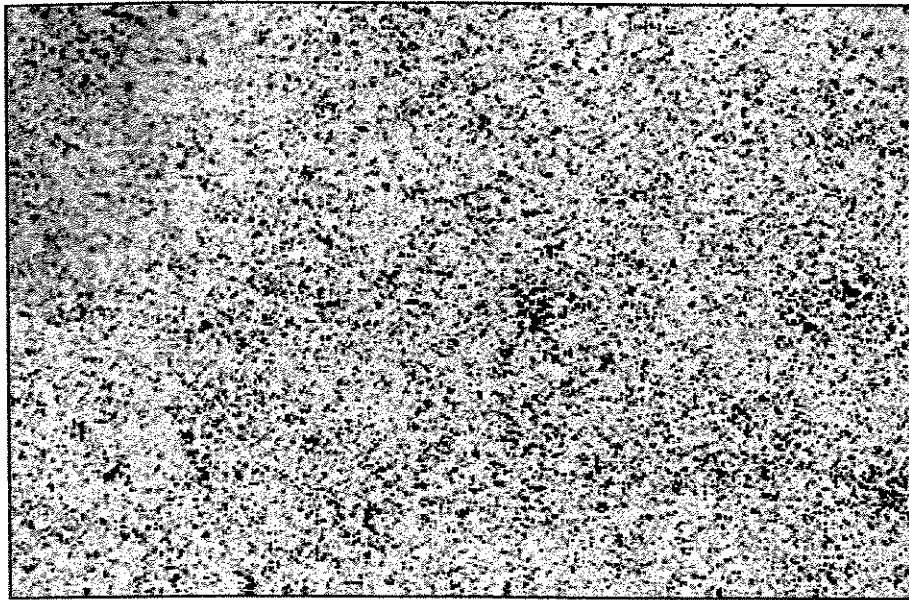
60 g/l FR-101  
 RF = 0,26 N/mic.  
 $\rho_a = 1,96 \text{ g/cm}^3$   
 $S_g = 6,6 \text{ m}^2/\text{g}$   
 $P_c = 35 \text{ kN/cm}^2$   
 $\rho_v = 5,01 \text{ g/m}^3$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 2,56$$

$\rho_s = 9,55 \text{ g/cm}^3$   
 $P_{aberta} : 0,09 \% V$   
 $1,9 \% P$

100 X

Figura 5.34 - Microestruturas otimizadas de pastilhas de  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$ .



53 g/l FR-101  
 RF = 0,27 N/mic.  
 $\rho_a = 1,95 \text{ g/cm}^3$   
 $S_g = 5,8 \text{ m}^2/\text{g}$   
 $P_c = 300 \text{ MPa}$   
 $\rho_v = 4,88 \text{ g/cm}^3$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 2,50$$

$\rho_s = 9,58 \text{ g/cm}^3$   
 $P_{aberta} : 0,13 \%V$   
 $2,7 \% P$

100 X



45 g/l FR-101  
 RF = 0,76 N/mic.  
 $\rho_a = 2,35 \text{ g/cm}^3$   
 $S_g = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$   
 $P_c = 400 \text{ MPa}$   
 $\rho_v = 5,13 \text{ g/cm}^3$

$$\frac{\rho_v}{\rho_a} = \frac{V_a}{V_v} = 2,18$$

$\rho_s = 9,49 \text{ g/cm}^3$   
 $P_{aberta} : 0,00 \%V$   
 $0,0 \% P$

100 X

Figura 5.34 - Microestruturas otimizadas de pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  (continuação).

As distribuições de tamanhos de poros que são obtidas em função da densidade aparente da microesfera (Figura 5.35), mostram que só se obtém a distribuição monomodal adequada usando-se microesferas com densidade aparente de cerca de  $2,0 \text{ g/cm}^3$ .

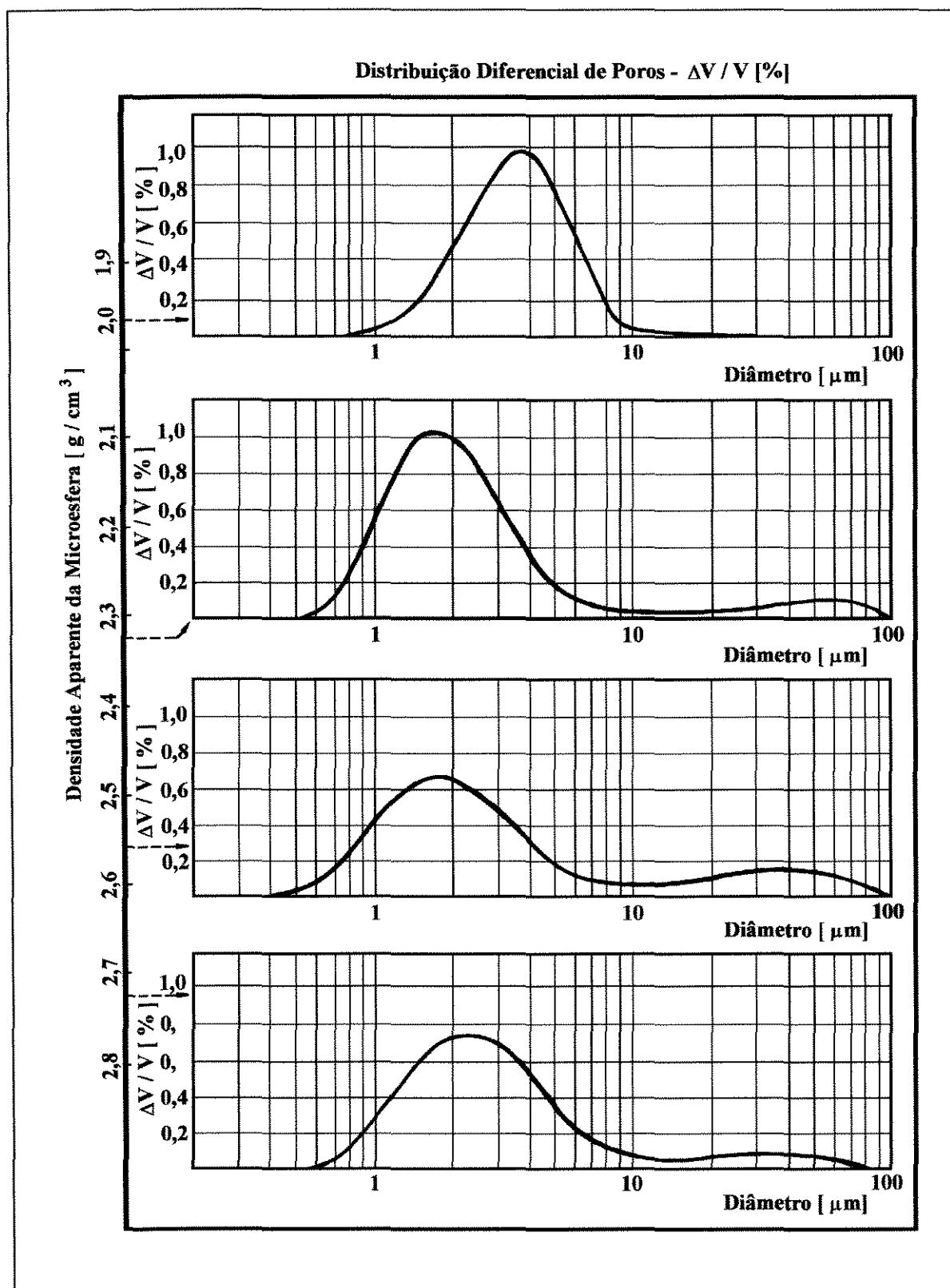


Figura 5.35 - Evolução da otimização da porosidade de pastilhas de  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  com a diminuição da densidade da microesfera.

Adicionou-se no gráfico da Figura 5.3 os respectivos dados de resistência e densidade dessas novas bateladas resultando na Figura 5.36, onde se nota resistências à fratura abaixo de 0,5 Newton e densidades aparente abaixo de  $2 \text{ g/cm}^3$ , valores estes menores que todos até então obtidos.

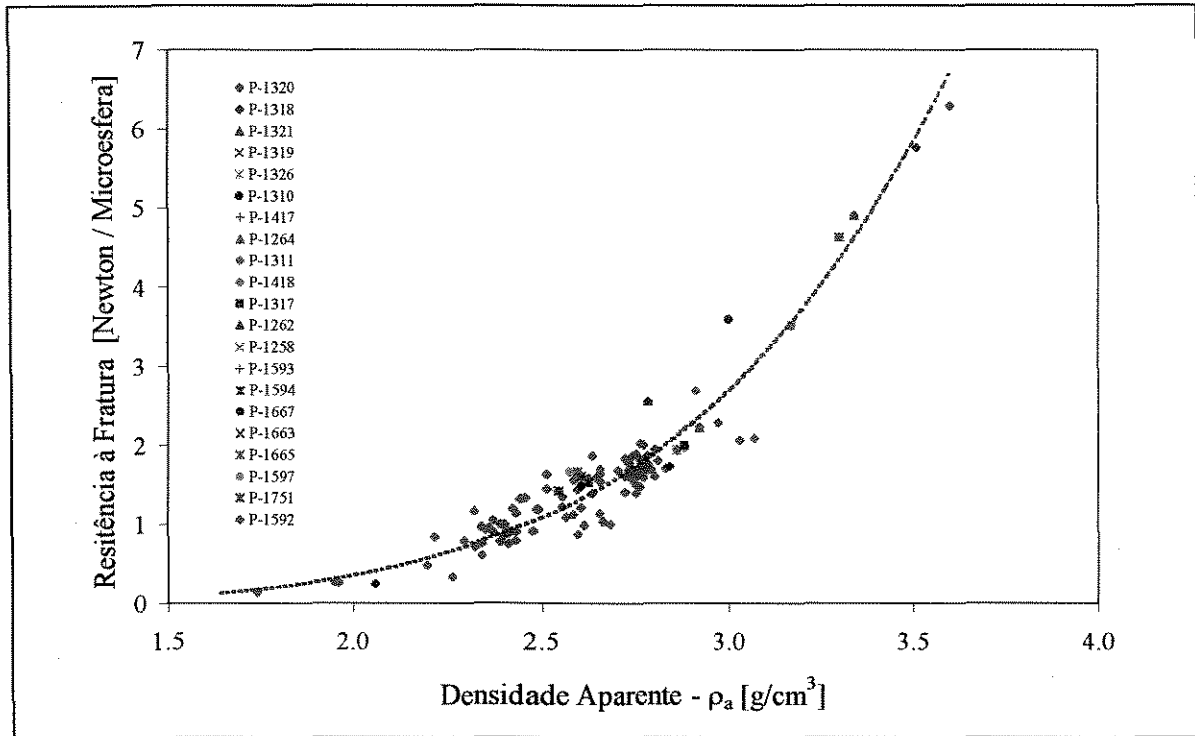


Figura 5.36 - Resistência à fratura versus densidade aparente das microesferas.

Nota-se também que estes novos pontos se ajustam muito bem no prolongamento do início da curva. Os valores de superfície específica situaram-se na faixa de 5 a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (semelhantemente ao pó de  $\text{UO}_2$  ex-AUC), bem abaixo da faixa de 15 a  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  que se obtém variando-se a espessura de camada no caso de calcinação em bandeja a  $850^\circ\text{C}/3\text{h}$  e teor de fuligem de  $30 \text{ g/l}$ .

Para generalizar o modelo criou-se o conceito de  $\Delta P_{\text{co}}$  dependente da superfície específica, como sendo a pressão de compactação a mais ou a menos, a ser adicionada ou subtraída a  $P_{\text{co}}^{850}$  da equação (5.22), para compensar uma menor ou maior atividade para sinterizar causada por uma menor ou maior superfície específica, ou seja:

$$\Delta P_{co} = \Delta P_{co}(S_g) \quad (5.23)$$

No caso geral a pressão ótima de compactação será dada então por :

$$P_{co} = P_{co}^{850} + \Delta P_{co}(S_g) \quad (5.24)$$

Aplicou-se a equação (5.22), válida para o grupo restrito calcinado a 850°C, também aos outros grupos de bateladas calcinadas acima e abaixo desta temperatura e que apresentaram em consequência superfícies específicas respectivamente mais baixas e mais elevadas que aquele grupo. Calculou-se para cada batelada o respectivo valor de  $\Delta P_{co}$ , positivo ou negativo, diferença entre o valor da pressão ótima de compactação- $P_{co}$  de cada batelada extraída da respectiva curva característica, e o valor calculado com (5.22):

$$\Delta P_{co} = P_{co} - P_{co}^{850} \quad (5.25)$$

A Figura 5.37 mostra o resultado obtido.

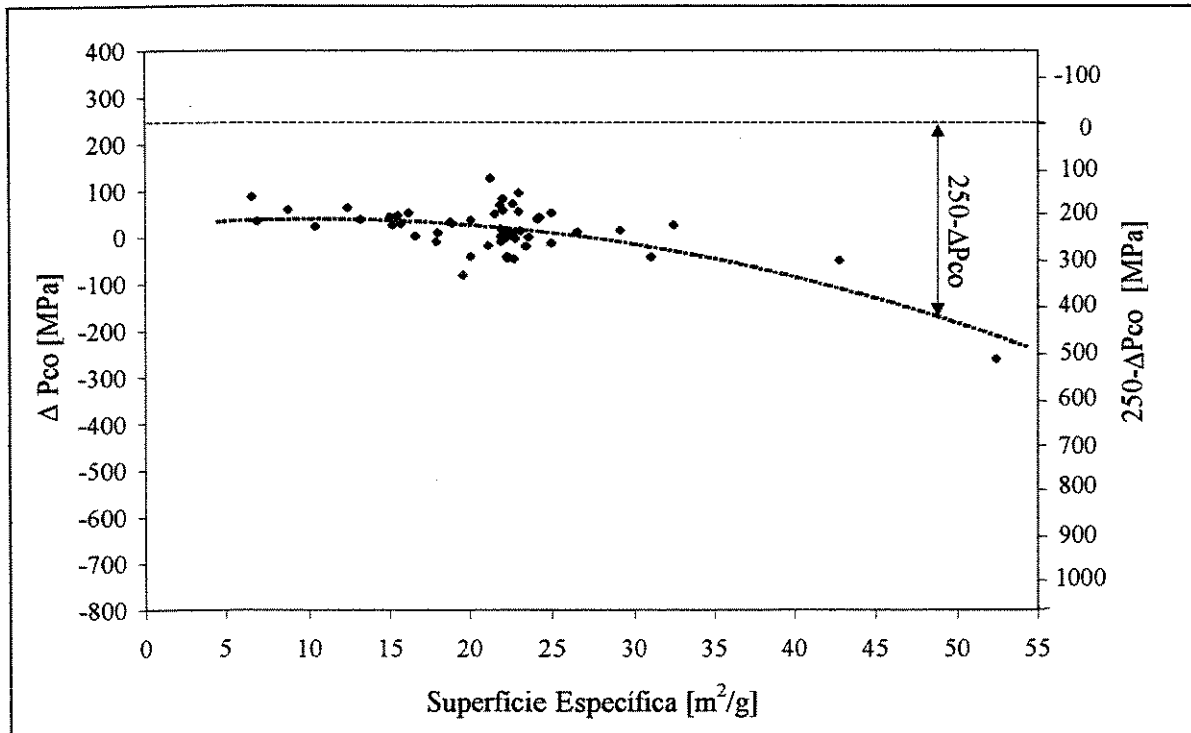


Figura 5.37 - Influência da superfície específica sobre  $\Delta P_{co}$ .

Promoveu-se uma mudança de referencial como artifício para todos os valores ficarem positivos, e se poder aplicar a função logarítmica, e arbitrou-se como referência o valor de 250 MPa na escala de  $\Delta P_{co}$ , por situar-se este valor acima de todos os valores observados na prática. Através do método dos mínimos quadrados ajustou-se então os dados à seguinte equação:

$$\ln(250 - \Delta P_{co}) = a.S_g + b \quad (5.26)$$

Obteve-se os seguintes valores para a e b:

$$a = 0,02$$

$$b = 5,1$$

Substituindo-se em (5.26), obteve-se a seguinte expressão matemática para  $\Delta P_{co}$ :

$$\Delta P_{co} = 250 - \exp(0,02.S_g + 5,1) \quad (5.27)$$

Substituindo-a na equação (5.24):

$$P_{co} = P_{co}^{850} - \exp(0,02.S_g + 5,1) + 250 \quad (5.28)$$

Introduzindo o valor de  $P_{co}^{850}$  dado pela equação (5.22) obteve-se:

$$P_{co} = \exp\left(\frac{0,832.\rho_a - 7,679}{0,329.\rho_a - 1,759}\right) - \exp(0,02.S_g + 5,1) + 250 \quad (5.29)$$

Esta expressão permite calcular, com precisão suficiente para se cumprir a especificação do combustível, a pressão ótima de compactação para microesferas possuindo uma determinada densidade aparente- $\rho_a$ , e uma determinada superfície específica- $S_g$ .

No caso geral, tem-se:

$$P_c = \exp \left[ \frac{\ln(\rho_{th} - \rho_s) + 0,832 \cdot \rho_a - 7,679}{0,329 \cdot \rho_a - 1,759} \right] - \exp(0,02 \cdot S_g + 5,1) + 250 \quad (5.30)$$

Explicitando-se  $\rho_s$ , obteve-se então a seguinte expressão matemática para a função geral (1.1):

$$\rho_s = \rho_{th} - \exp \{ \{ 0,329 \ln [P_c - 250 + \exp(0,02 \cdot S_g + 5,1)] - 0,832 \} \cdot \rho_a - 1,759 \ln [P_c - 250 + \exp(0,02 \cdot S_g + 5,1)] + 7,081 \} \quad (5.31)$$

A Figura 5.38 sintetiza este jogo entre a densidade e a superfície específica da microesfera e a densidade e a microestrutura que são obtidas nas pastilhas. Como se vê, somente microesferas possuindo simultaneamente baixa densidade e baixa superfície específica levam a obtenção de microestruturas adequadas nas pastilhas combustíveis.

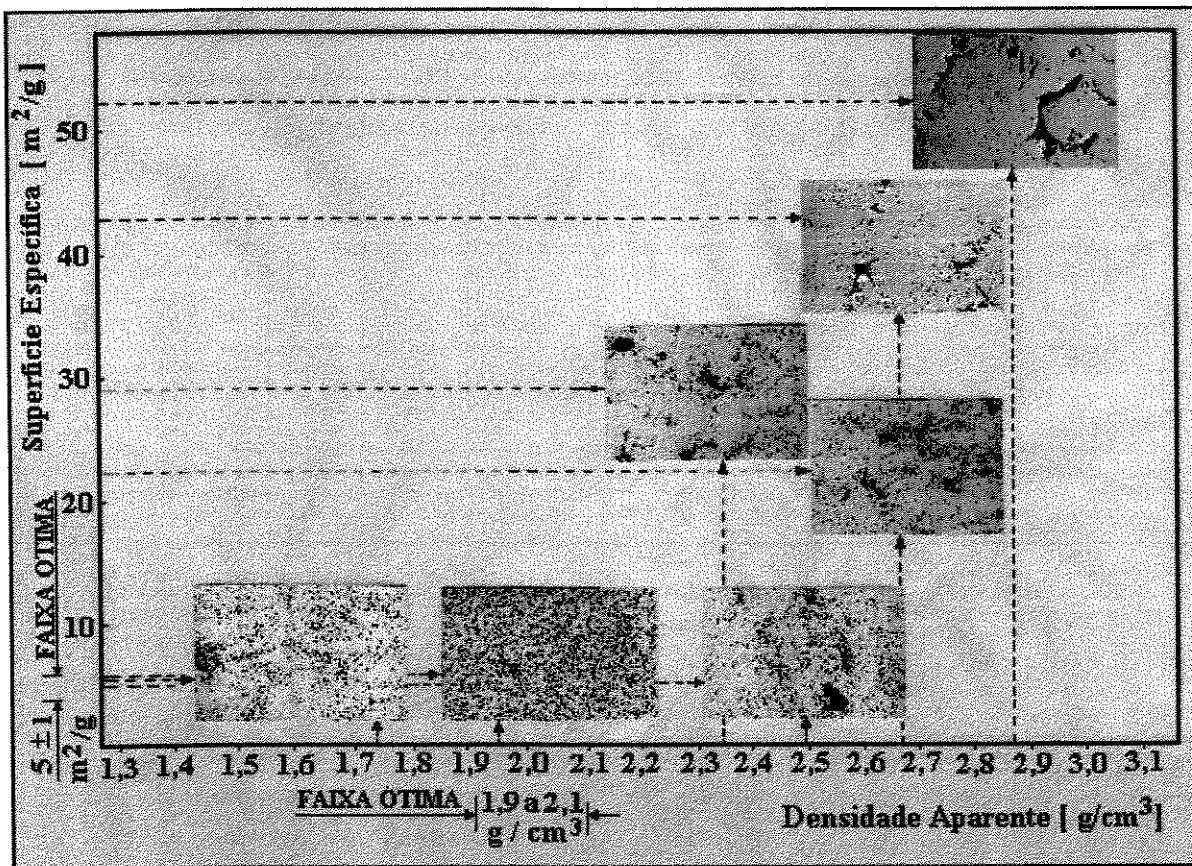


Figura 5.38 - Pastilhas de (Th,5%U)O₂ possuindo todas elas densidade sinterizada dentro da faixa especificada, porém apresentando estruturas de poros acentuadamente diferentes em função das propriedades das microesferas, densidade e superfície específica.

Nota-se também que microesferas com densidades aparente excessivamente baixas ( $1,7-1,8 \text{ g/cm}^3$ ), acarretam uma certa inomogeneidade na microestrutura da pastilha. Como a resistência é, em consequência, excessivamente reduzida, a microesfera tende a tomar com a prensagem, uma forma lenticular, gerando-se com isto uma certa porosidade no entorno de onde havia uma microesfera, de tamanho um pouco diferente do restante da porosidade. É o mesmo que ocorre com microesferas possuindo resistência excessivamente reduzida quando produzidas em solução de amônia muito diluída ( $< 2$  molar).

Assim, o ponto ótimo de trabalho situa-se em torno de  $2 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ , para a densidade aparente, e  $5 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ , para a superfície específica.

É necessário que se use teores mais elevados de fuligem e que a calcinação seja feita a temperaturas mais elevadas ( $950-1000^\circ\text{C}$ ), para que sejam obtidas pastilhas sem porosidade grossa e com porosidade aberta reduzida, bem como baixos teores residuais de carbono e enxofre.

Como se vê na Figura 5.39, quanto menor é a superfície específica, maior é o grau de fechamento ótimo (correspondente à pressão ótima de compactação), com o qual se atinge  $\rho_s = 9,50 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, mais fechada será a microestrutura.

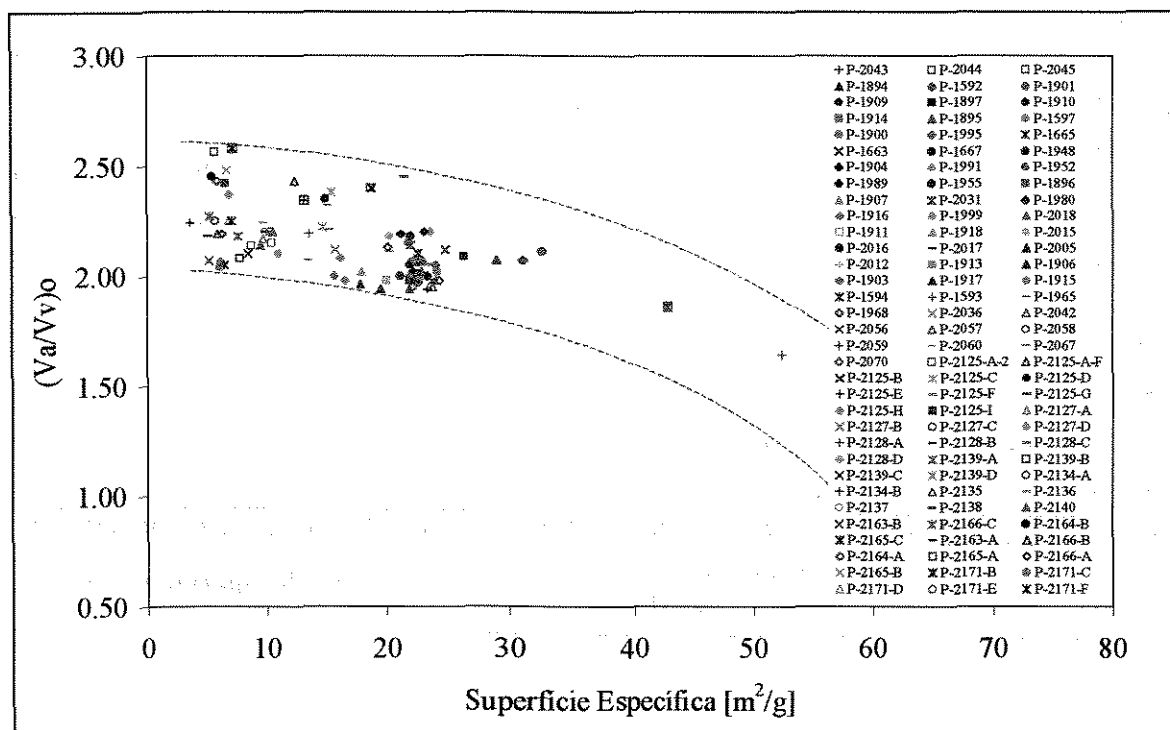


Figura 5.39 - Influência da superfície específica sobre a redução de volume correspondente à pressão ótima de compactação.



A Figura 5.40 mostra as famílias de superfícies correspondentes a equação (5.31). A densidade sinterizada  $\rho_s$  cresce com o aumento da superfície específica  $S_g$  e diminui com o aumento da densidade aparente  $\rho_a$  da microesfera, para uma dada pressão de compactação  $P_c$ . Com este gráfico é possível prever, para qualquer pressão de compactação, a densidade sinterizada que será obtida nas pastilhas produzidas com uma determinada batelada de microesferas possuindo uma determinada densidade aparente e uma determinada superfície específica.

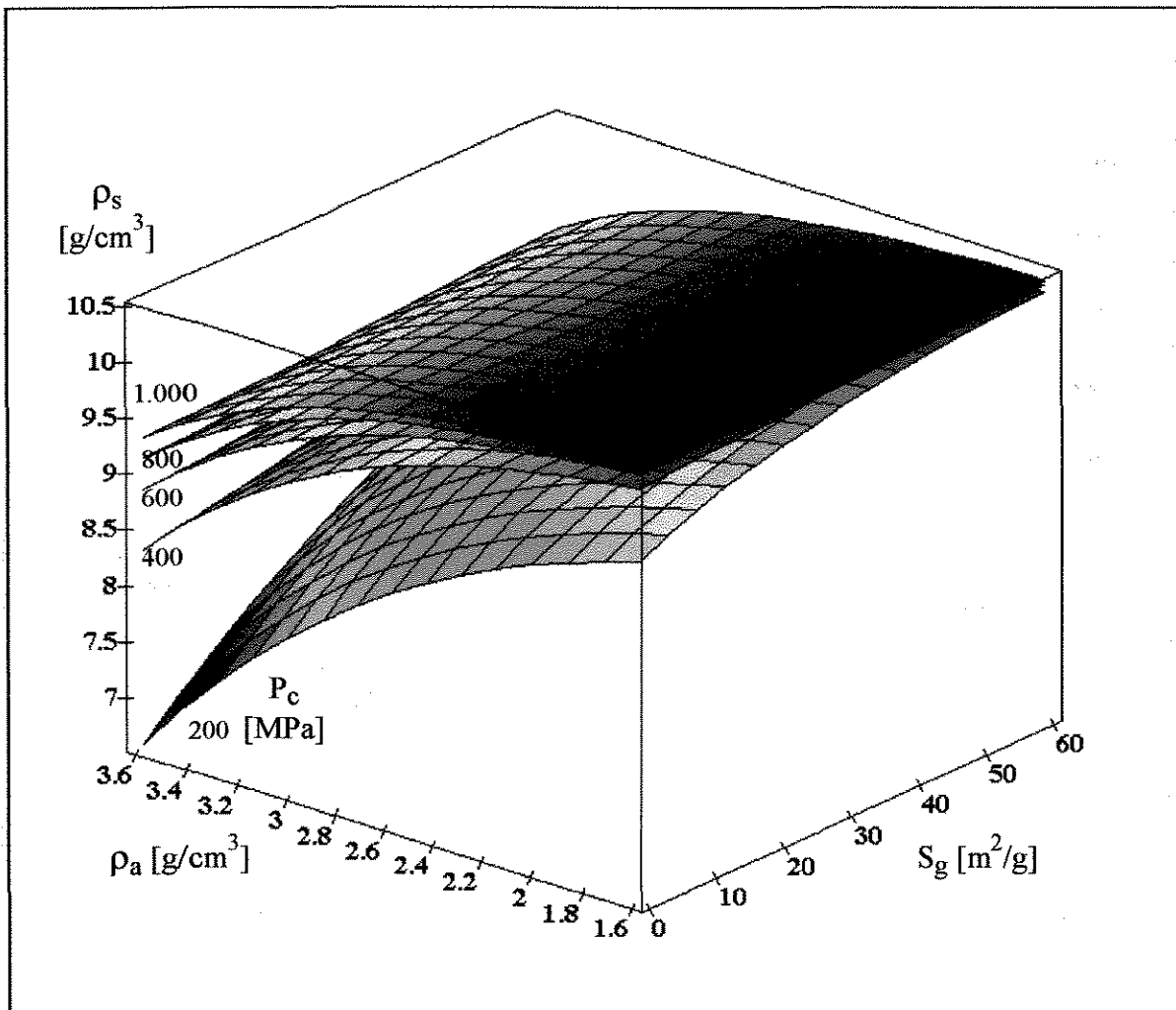


Figura 5.40 - Família de superfícies correspondentes a equação (5.31).

A intersecção das  $n$  superfícies geradas com a variação contínua de  $P_c$  neste gráfico, com um plano horizontal passando por  $\rho_s = 9,50 \text{ g/cm}^3$ , permite obter a pressão ótima de compactação para uma determinada batelada de microesferas, resultando na superfície da Figura 5.41.

A pressão  $P_{co}$  necessária para se cumprir a especificação do combustível cresce com o aumento da densidade aparente da microesfera  $\rho_a$  e diminui com o aumento da sua superfície específica  $S_g$ .

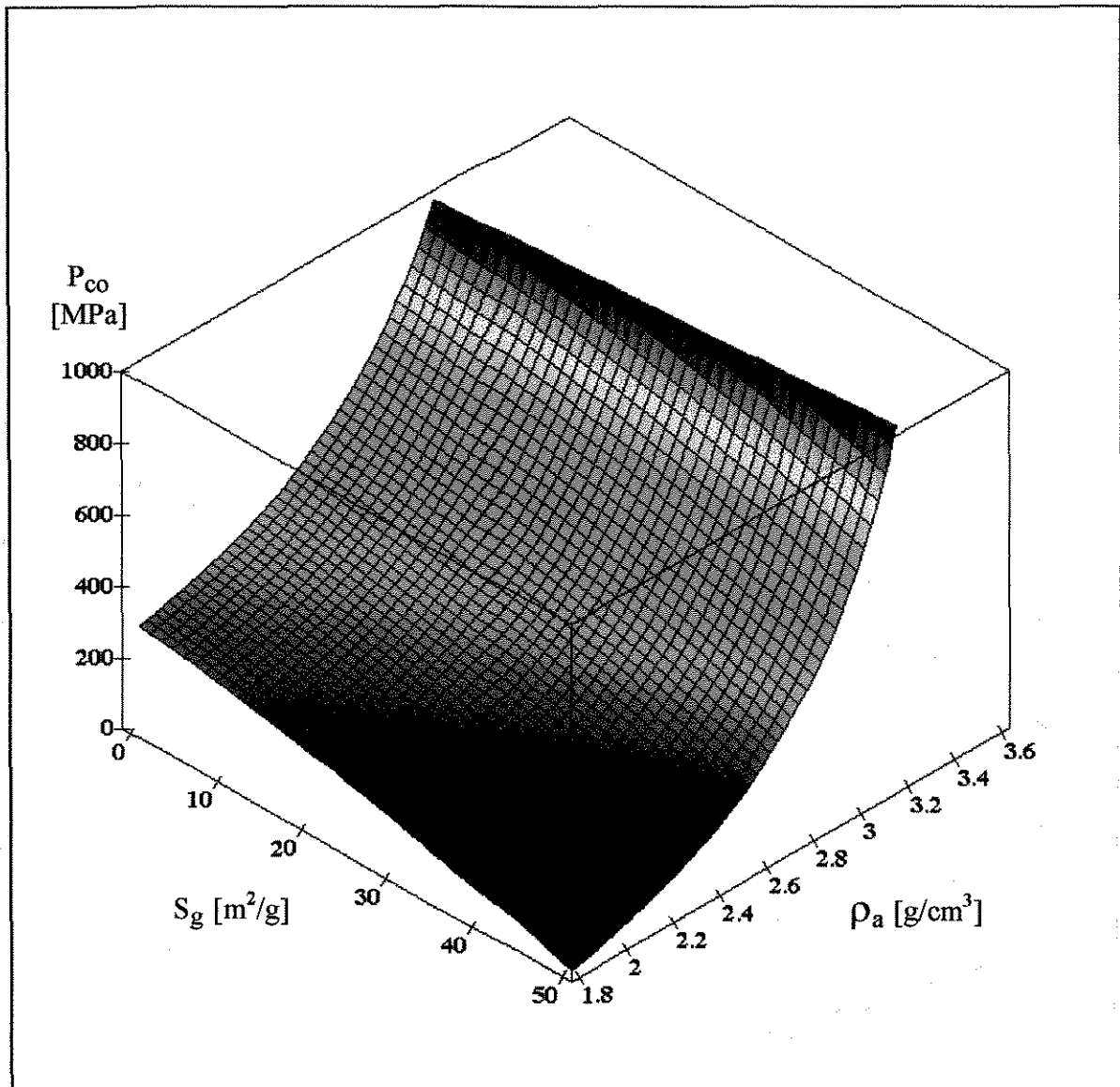


Figura 5.41 - Superfície correspondente a equação (5.29).

Na Tabela 5.2 estão condensados os dados das bateladas empregadas na formulação matemática do modelo e na Figura 5.42, obtida da mesma forma que a Figura 5.29, os valores de densidade sinterizada que seriam obtidos prensando-se as bateladas com os valores calculados com a equação (5.29) para a pressão ótima de compactação. Como se vê, para todas as bateladas seriam obtidas pastilhas com densidades na faixa especificada para o combustível (9,30 a 9,65  $g/cm^3$ ).

Tc/tc [°C/h]	Código da Batelada	$\rho_a$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$S_g$ [m <sup>2</sup> /g ]	$[V_s/V_v]_o$	P <sub>co</sub> [MPa]	P <sub>co</sub> <sup>850</sup> [MPa]	p/P <sub>co</sub> Calculado Eq. (5.22) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta P_{co}$ [MPa]	P <sub>co</sub> Eq. 5.29 [MPa]	p/P <sub>co</sub> Calculado Eq. (5.29) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]
650/3	P-1593	2,86	52,4	1,64	390	651	-	-261	433	9,54
	P-1594	2,65	42,8	1,86	430	478	-	-48	342	9,36
Bandeja  850/3	P-1894	2,33	29,0	2,07	340	325	9,49	15	282	9,39
	P-1592	2,35	31,0	2,07	290	332	9,59	-42	277	9,48
	P-1901	2,38	32,4	2,11	370	343	9,45	27	279	9,35
	P-1909	2,43	22,6	2,06	370	364	9,48	6	356	9,49
	P-1897	2,44	26,4	2,09	380	368	9,48	12	340	9,45
	P-1910	2,45	22,1	2,01	370	372	9,50	-2	367	9,49
	P-1914	2,49	22,2	2,06	390	390	9,50	0	384	9,48
	P-1895	2,51	21,9	1,94	390	400	9,51	-10	396	9,51
	P-1597	2,57	21,8	2,14	500	431	9,34	69	427	9,34
	P-1900	2,58	24,2	2,02	480	436	9,45	44	420	9,43
	P-1995	2,59	24,1	2,05	480	442	9,45	38	426	9,43
	P-1665	2,59	22,0	2,14	500	442	9,38	58	437	9,37
	P-1663	2,60	24,9	2,12	500	448	9,39	52	427	9,32
	P-1667	2,60	22,0	2,18	530	448	9,33	82	443	9,33
	P-1948	2,60	21,1	2,00	430	448	9,55	-18	447	9,55
	P-1904	2,61	21,2	2,19	580	454	9,39	126	453	9,39
	P-1991	2,62	23,6	2,02	460	460	9,50	0	447	9,48
	P-1952	2,63	22,7	1,97	420	466	9,56	-46	458	9,54
	P-1989	2,63	23,1	2,02	480	466	9,49	14	455	9,48
	P-1955	2,64	21,9	2,05	490	472	9,49	18	468	9,48
	P-1896	2,65	21,9	1,98	480	478	9,50	2	474	9,49
	P-1907	2,65	22,3	2,08	480	478	9,50	2	472	9,49
	P-2031	2,65	22,6	2,10	550	478	9,45	72	471	9,41
	P-1980	2,65	23,4	2,00	460	478	9,52	-18	467	9,51
	P-1916	2,72	16,1	2,08	580	527	9,46	53	551	9,48
	P-1999	2,73	23,0	2,06	590	535	9,44	55	525	9,43
	P-2018	2,73	23,0	2,07	630	535	9,43	95	525	9,42
	P-1911	2,74	20,0	1,98	580	543	9,47	37	598	9,50
	P-1918	2,75	17,9	2,02	560	550	9,49	10	567	9,51
	P-2015	2,75	20,0	1,98	510	550	9,53	-40	556	9,54
	P-2016	2,75	22,3	1,99	510	550	9,53	-40	544	9,52
	P-2017	2,75	22,4	2,02	560	550	9,49	10	544	9,48
	P-2005	2,77	22,1	2,02	570	567	9,50	3	562	9,49
	P-2012	2,78	22,3	1,96	530	575	9,53	-45	569	9,52
	P-1913	2,81	22,8	2,00	600	602	9,50	-2	569	9,46
	P-1906	2,83	19,5	1,94	540	621	9,58	-81	629	9,57
	P-1903	2,84	15,6	2,00	660	631	9,49	29	656	9,50
	P-1917	3,03	17,8	1,96	860	870	9,51	-10	891	9,53
	P-1915	3,07	16,5	1,98	940	937	9,50	3	959	9,52

Tabela 5.2 - Dados das bateladas utilizadas no modelo.

Tc/tc [°C/h]	Código da Batelada	$\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$S_g$ [m <sup>2</sup> /g]	$[V_a/V_v]_0$	$P_{co}$ [MPa]	$P_{co}^{850}$ [MPa]	$p/P_{co}$ Calculado Eq. (5.22) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta P_{co}$ [MPa]	$P_{co}$ Eq.5.29 [MPa]	$p/P_{co}$ Calculado Eq. (5.29) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Bandeja  850/3  Fuligem 30 g/l	P-1965	2,66	20,2	2,11	540	485	-	55	489	9,44
	P-1968	2,59	20,1	2,13	520	442	-	78	447	9,41
	P-2036	2,76	22,1	2,00	550	559	-	- 9	553	9,50
	P-2042	2,73	22,9	2,02	510	535	-	- 25	525	9,53
	P-2056	2,72	23,8	(1,98)	(470)	527	-	- 57	513	9,53
	P-2057	2,76	23,8	(1,95)	(470)	559	-	- 89	545	9,57
	P-2058	2,74	22,2	(1,95)	(470)	543	-	- 73	537	9,57
	P-2059	2,76	23,4	(1,94)	(480)	559	-	- 79	547	9,56
	P-2060	2,80	21,8	2,00	560	593	-	- 33	589	9,55
	P-2067	2,70	23,6	(2,05)	(530)	513	-	17	500	9,45
	P-2070	2,80	24,4	1,98	560	593	-	- 33	576	9,53
Bandeja  850 a 1.000 °C  Fuligem 38 45 53 60 G/l	P-2043	2,35	24,9	2,12	320	332	-	- 12	312	9,49
	P-2044	2,46	10,3	2,15	400	376	-	24	425	9,53
	P-2045	2,51	8,6	2,14	460	400	-	60	455	9,49
	P-2125-A-2	2,05	18,7	2,40	280	247	-	33	258	9,46
	P-2125-A-F	2,13	12,3	2,43	330	266	-	64	306	9,43
	P-2125-B	2,06	18,8	2,40	280	249	-	31	260	9,44
	P-2125-C	2,12	15,4	2,38	310	263	-	47	290	9,47
	P-2125-D	2,13	14,9	2,35	310	266	-	44	295	9,46
	P-2125-E	2,15	13,1	2,34	310	271	-	39	308	9,50
	P-2125-F	2,16	15,1	2,32	300	273	-	27	301	9,50
	P-2125-G	2,02	21,5	2,45	290	240	-	50	238	9,42
	P-2125-H	2,17	6,8	(2,37)	(310)	276	-	34	338	9,55
	P-2125-I	2,23	6,5	2,42	380	293	-	87	356	9,48
	P-2127-A	2,41	9,6	2,17	380	355	-	25	407	9,53
	P-2127-B	2,41	15,7	2,12	360	355	-	5	381	9,53
	P-2127-C	2,36	10,2	2,20	390	336	-	54	385	9,50
	P-2127-D	2,55	10,9	2,10	470	420	-	50	466	9,50
	P-2128-A	2,37	13,5	(2,19)	(330)	340	-	- 10	375	9,54
	P-2128-B	2,55	13,4	(2,07)	(400)	420	-	- 20	442	9,57
	P-2128-C	2,30	15,2	2,21	350	315	-	35	343	9,49
	P-2128-D	2,40	20,2	2,18	360	351	-	9	356	9,50
	P-2139-A	2,49	7,5	(2,18)	(500)	390	-	110	450	9,47
	P-2139-B	2,60	7,7	2,08	460	448	-	12	506	9,56
	P-2139-C	2,56	8,4	2,10	460	425	-	35	481	9,54
	P-2139-D	2,42	14,6	2,22	420	359	-	61	390	9,52
	P-2134-A	2,33	5,6	2,25	380	325	-	55	392	9,52
	P-2134-B	2,58	3,5	2,24	600	436	-	164	510	9,35
	P-2135	2,38	10,4	(2,20)	(400)	343	-	57	392	9,49
	P-2136	2,42	9,6	2,24	460	359	-	101	411	9,38
	P-2137	2,44	9,8	2,20	440	368	-	72	418	9,45
	P-2138	2,44	9,8	2,20	440	368	-	72	418	9,45
	P-2140	2,41	9,4	2,14	370	355	-	15	407	9,55

Tabela 5.2 - Dados das bateladas utilizadas no modelo (continuação 1).

Tc/tc [°C/h]	Código da Batelada	$\rho_a$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$S_g$ [m <sup>2</sup> /g]	$[V_s/V_v]_o$	P <sub>co</sub> [MPa]	P <sub>co</sub> <sup>850</sup> [MPa]	$p/P_{co}$ Calculado Eq. (5.22) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta P_{co}$ [MPa]	P <sub>co</sub> <sup>Eq.5.29</sup> [MPa]	$p/P_{co}$ Calculado Eq. (5.29) $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Câmara 850 a 1.000 °C  Fuligem 38 45 53 60 g/l	P-2163-B	2,68	5,1	2,07	600	498	-	102	557	9,37
	P-2166-C	2,27	5,1	2,27	370	305	-	65	373	9,50
	P-2164-B	2,06	5,4	2,45	340	249	-	91	316	9,35
	P-2165-C	1,83	7,1	2,58	240	205	-	35	257	9,56
	P-2163-A	2,48	5,0	(2,18)	(580)	386	-	194	454	9,42
	P-2166-B	2,20	5,8	2,19	270	284	-	- 14	350	9,61
	P-2164-A	1,95	5,8	2,43	260	226	-	34	292	9,57
	P-2165-A	1,74	5,6	2,56	170	191	-	- 21	257	9,64
	P-2166-A	2,35	6,2	(2,19)	(410)	332	-	78	397	9,49
	P-2165-B	1,96	6,6	2,48	300	228	-	72	291	9,48
	P-2171-B	2,50	6,4	2,05	370	395	-	- 25	458	9,57
	P-2171-C	2,50	6,0	2,04	360	395	-	- 35	460	9,58
	P-2171-D	2,35	6,7	2,25	450	332	-	118	395	9,46
	P-2171-E	2,53	6,1	2,06	400	410	-	- 10	474	9,51
	P-2171-F	2,37	7,0	2,25	500	340	-	160	401	9,43

Tabela 5.2 - Dados das bateladas utilizadas no modelo (continuação 2).

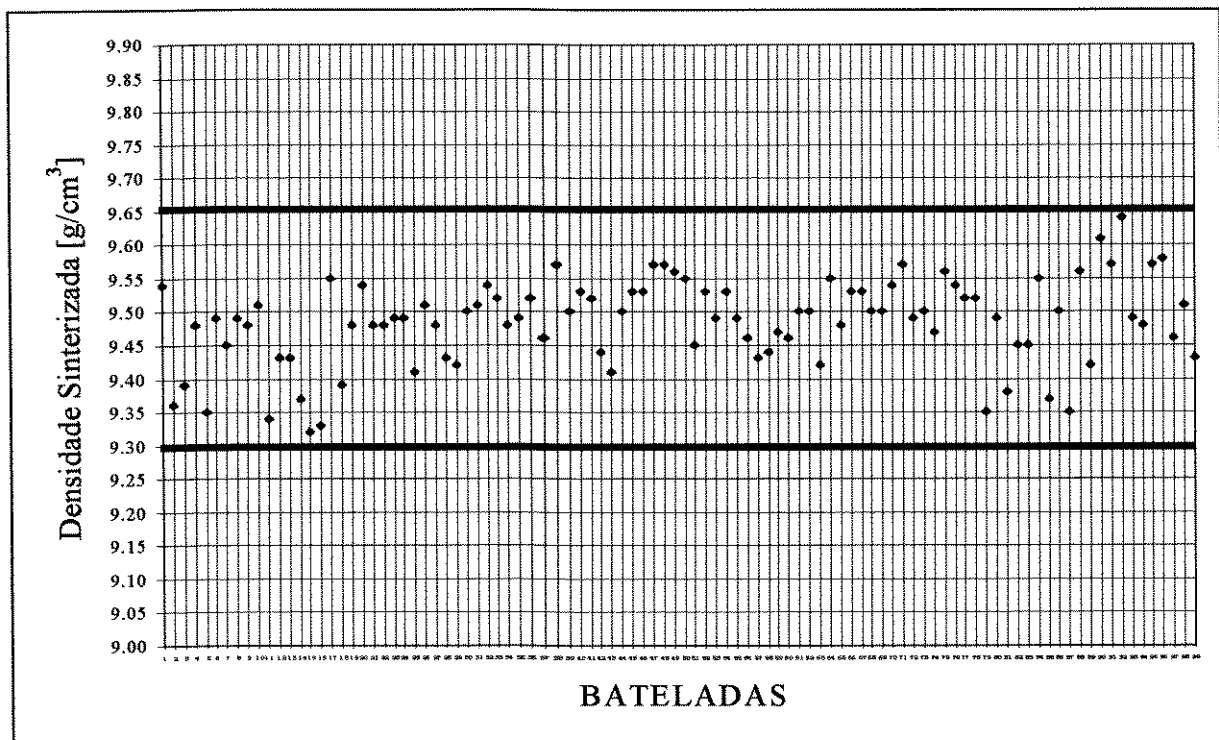


Figura 5.42 - Valores de densidade sinterizada que seriam obtidos prensando-se as bateladas com valores calculados com a equação (5.29) para a pressão ótima de compactação.

A figura 5.43 mostra os valores de densidade sinterizada obtidos através de cálculos com a equação (5.31) em comparação com os valores experimentais.

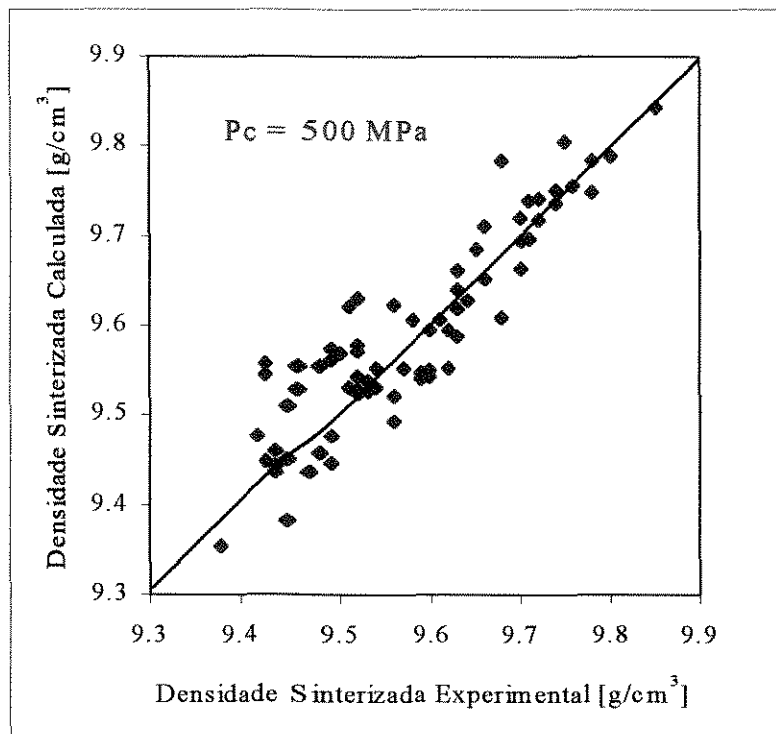


Figura 5.43 – Comparação entre os valores de densidade sinterizada calculados com a equação (5.31) e os valores experimentais.

## 5.2 - Otimização dos Teores de Carbono e Enxofre e da Porosidade Aberta

Ao se aumentar a temperatura de calcinação para se diminuir a superfície específica, procurou-se ao mesmo tempo diminuir os teores residuais de carbono e enxofre e a porosidade aberta, tendo isto ocorrido como esperado, conforme mostram as Figuras 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 e 5.48.

Apesar da maior quantidade de fuligem obteve-se uma acentuada redução no carbono e enxofre residuais, obtendo-se pastilhas com teor de enxofre até mesmo abaixo do limite de detecção do método de análise empregado ( $< 20$  ppm), e porosidades abertas ainda mais reduzidas, bem como teores de carbono e enxofre menores que 20 ppm, já nas microesferas, quando calcinadas a  $1.000^{\circ}\text{C}$ . E além disto, e devido a isto, desapareceram as manchas escuras de molibdênio nas pastilhas.

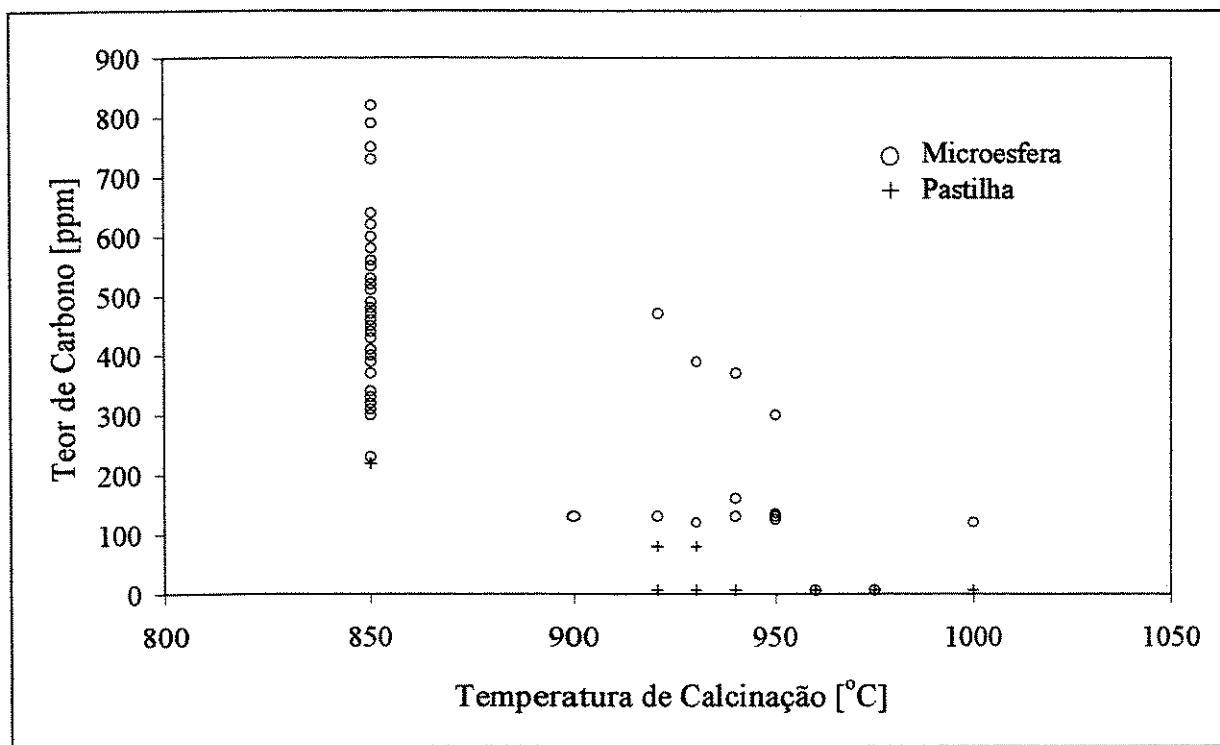


Figura 5.44 - Diminuição dos teores residuais de carbono com o aumento da temperatura de calcinação.

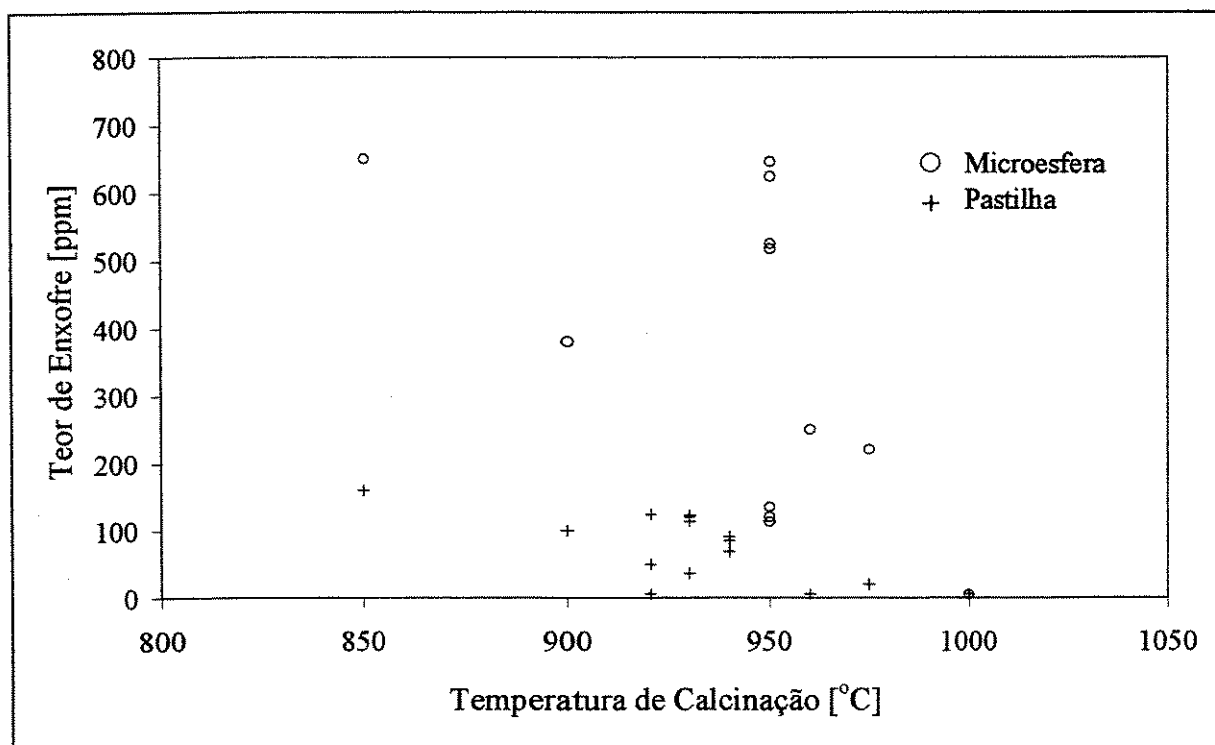


Figura 5.45 - Diminuição dos teores residuais de enxofre com o aumento da temperatura de calcinação.

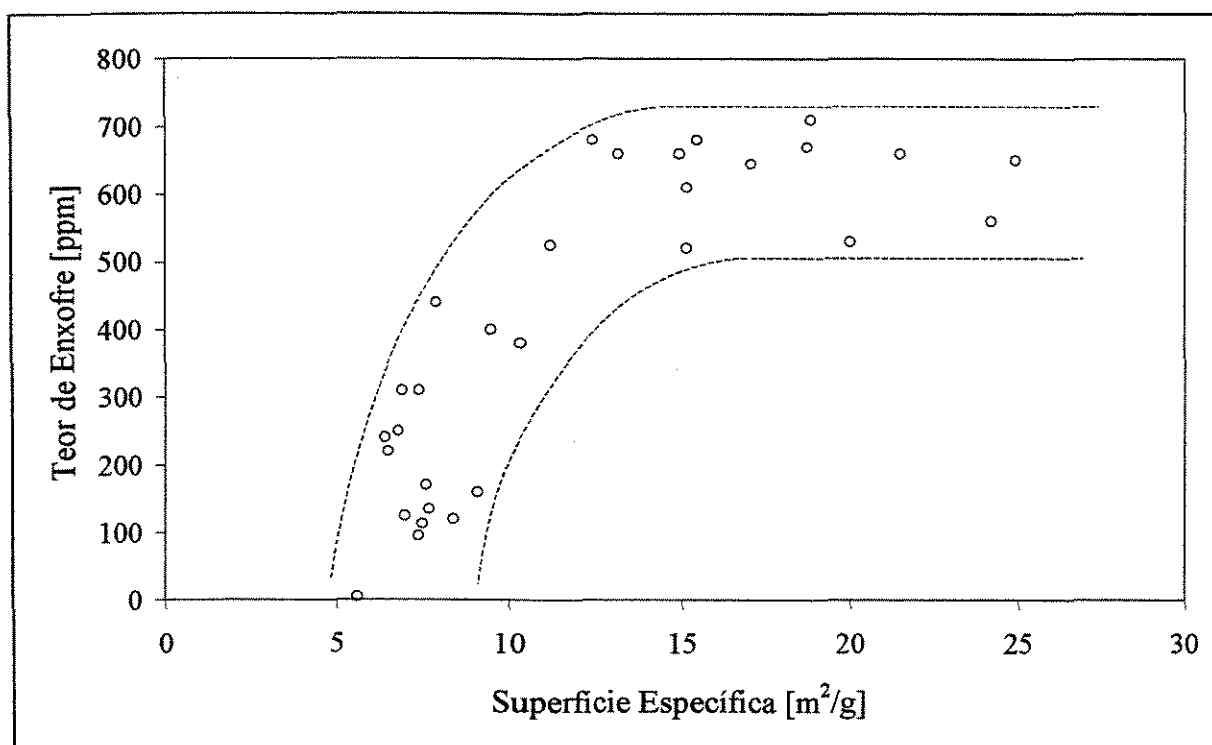


Figura 5.46 - Teores residuais de enxofre versus superfície específica das microesferas.

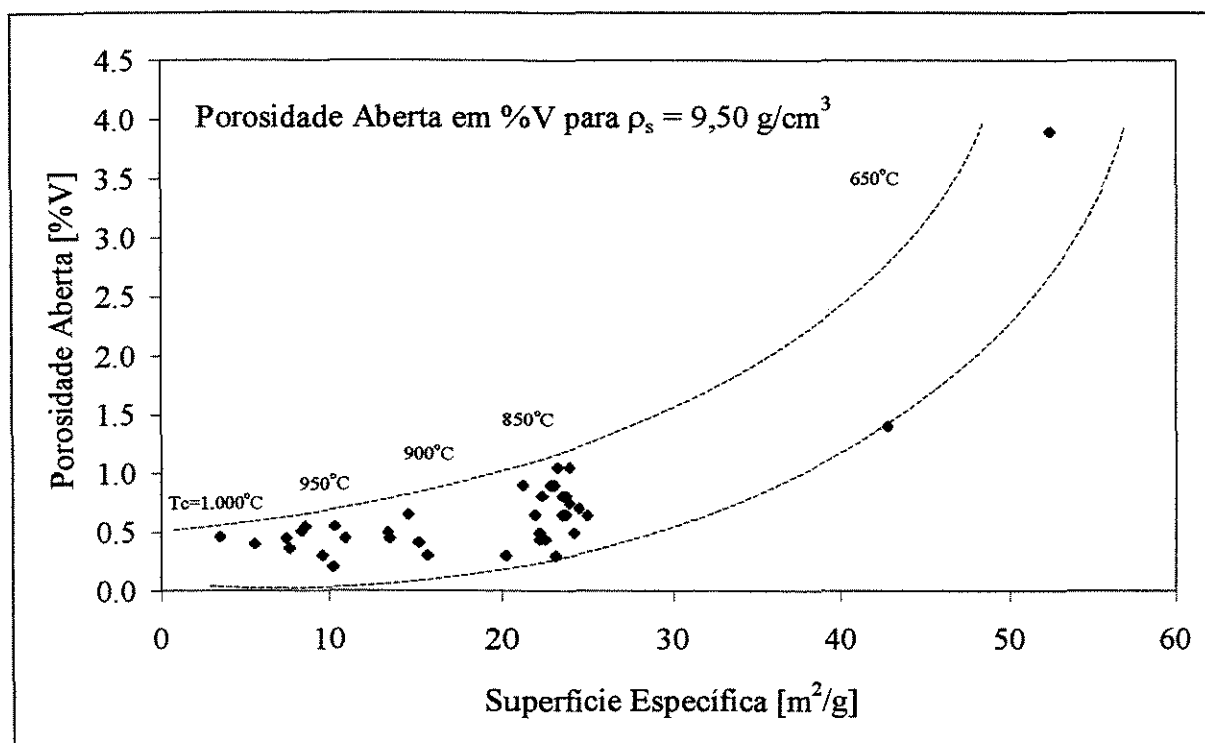


Figura 5.47 - Diminuição da porosidade aberta das pastilhas em %V com a diminuição da superfície específica das microesferas.



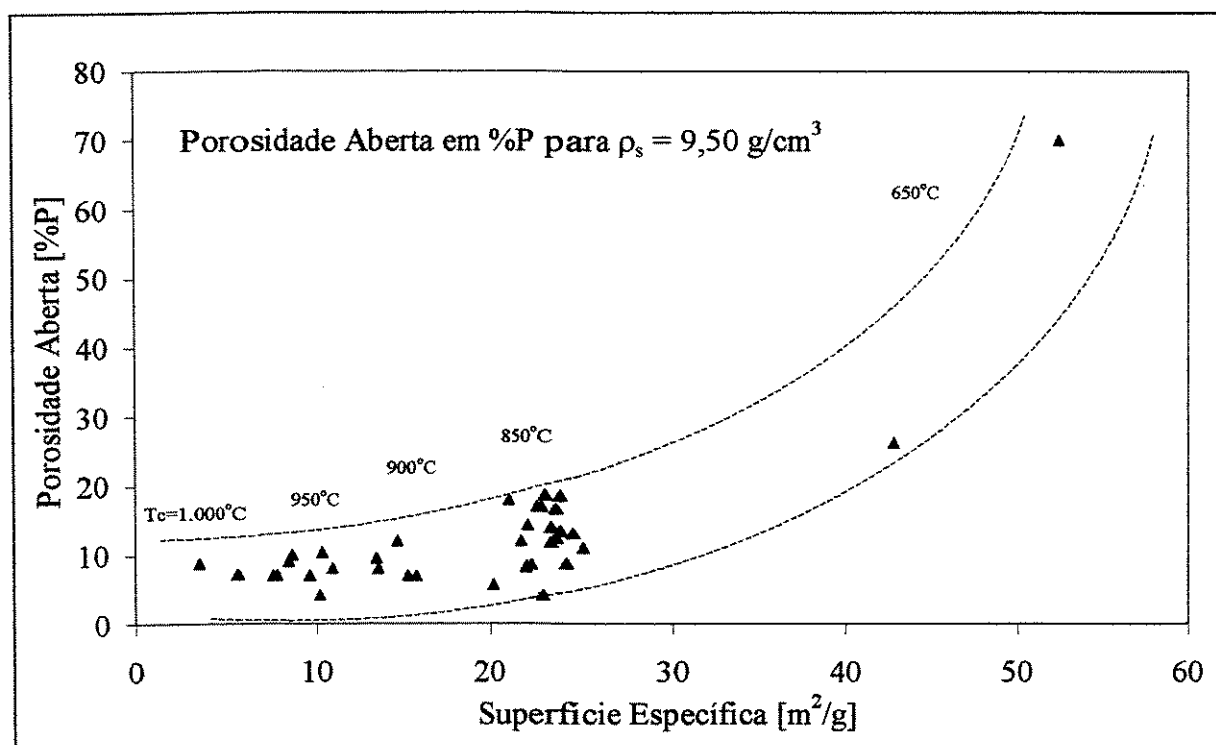


Figura 5.48 - Diminuição da porosidade aberta das pastilhas em %P com a diminuição da superfície específica das microesferas.

### 5.3 - Influência do Aumento do Teor de Fuligem

As Figuras 5.49, 5.50, 5.51 e 5.52 mostram a influência do aumento do teor de fuligem nas propriedades das microesferas e no comportamento na peletização.

Apesar das temperaturas de calcinação mais elevadas, obtém-se microesferas até mesmo menos densas e menos resistentes à fratura, em comparação com microesferas calcinadas a 850°C e produzidas com teor de apenas 30 g/l. A superfície específica sofre apenas um discreto aumento, na faixa de 5 a 7  $\text{m}^2/\text{g}$ , com o aumento do teor de fuligem. Já a densidade, e portanto a resistência à fratura, sofrem uma acentuada (e benéfica) redução. Com a adição de maiores teores de fuligem, valores de densidade aparente bastante baixos, na faixa de 1,7 a 2,3  $\text{g/cm}^3$  foram obtidos. Estes resultados mostraram também ser viável, com o uso da câmara rotativa, eliminar-se a etapa de secagem e peneiramento, introduzindo-se o material no estado gel diretamente na câmara, com a secagem ocorrendo no início do aquecimento do forno para realização da calcinação.

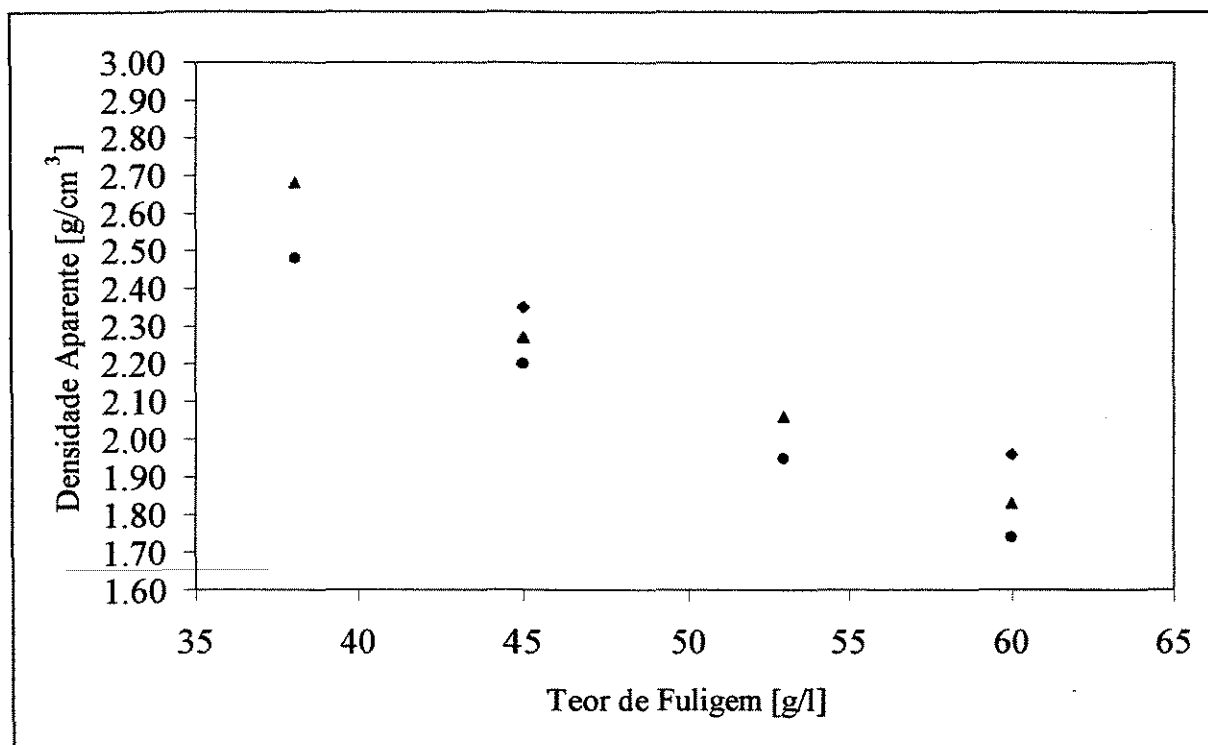


Figura 5.49 - Diminuição da densidade da microesfera com o aumento do teor de fuligem.

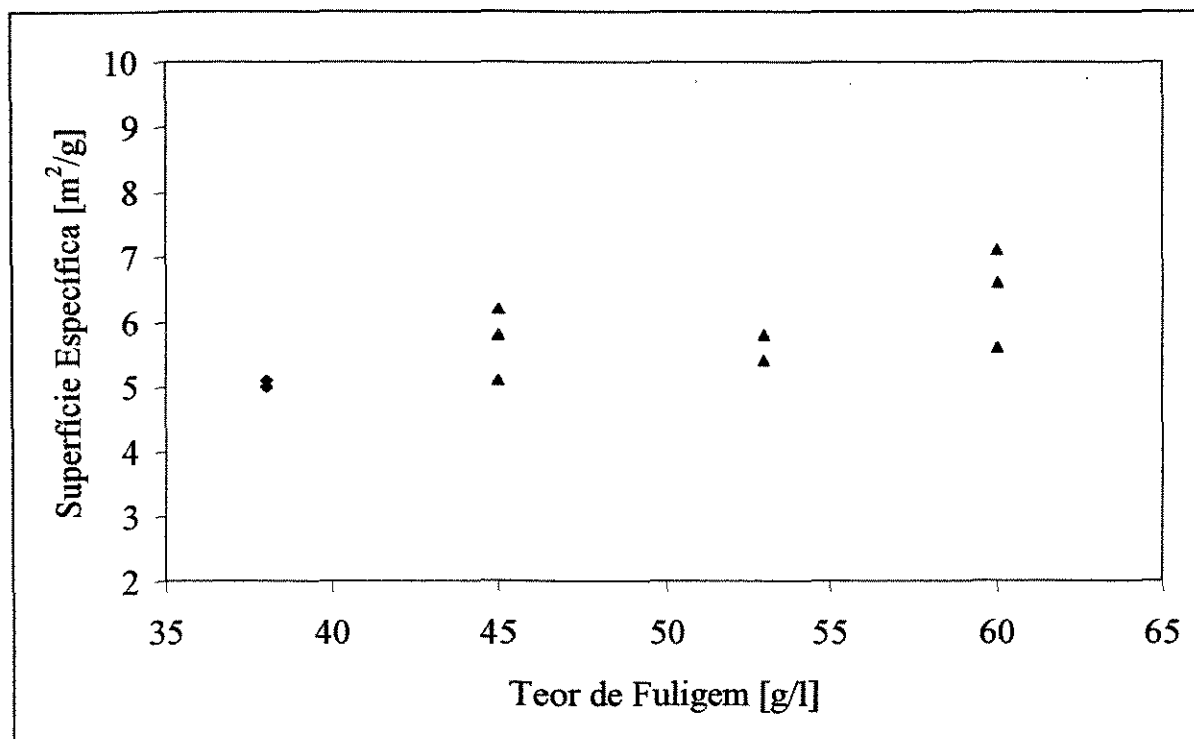


Figura 5.50 - Discreto aumento da superfície específica com o aumento do teor de fuligem.

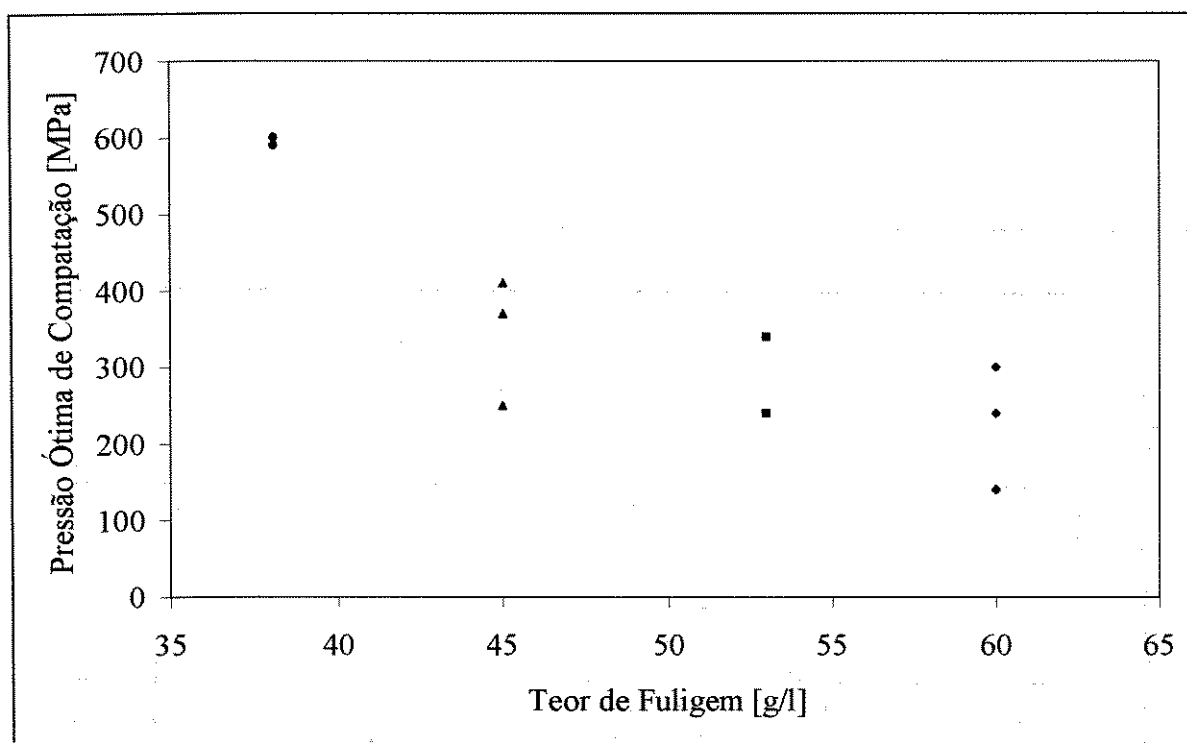


Figura 5.51 - Diminuição da pressão ótima de compactação com o aumento do teor de fuligem.

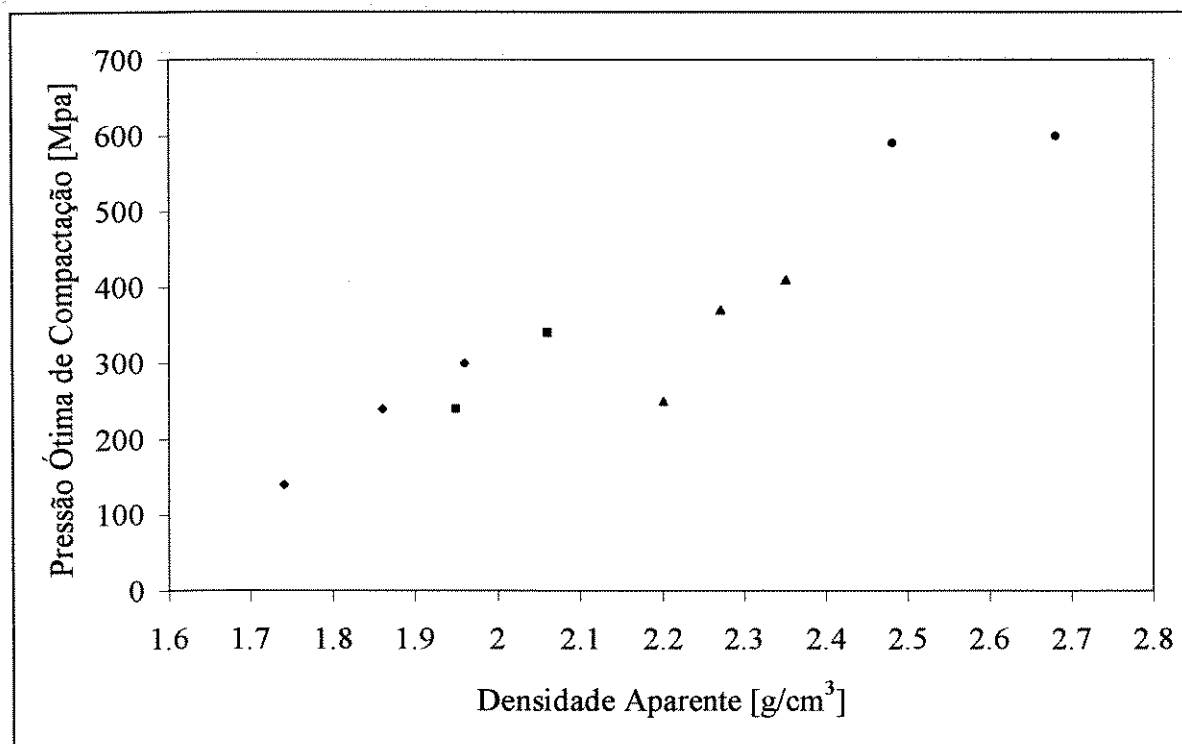


Figura 5.52 - Diminuição da pressão ótima de compactação com a diminuição da densidade das microesferas causada pelo aumento do teor de fuligem.

A Figura 5.53 sintetiza a evolução desta otimização em termos das distribuições de tamanhos de poros em comparação com a distribuição que se obtém em pastilhas de  $\text{UO}_2$  fabricadas com pó obtido pelo processo AUC.

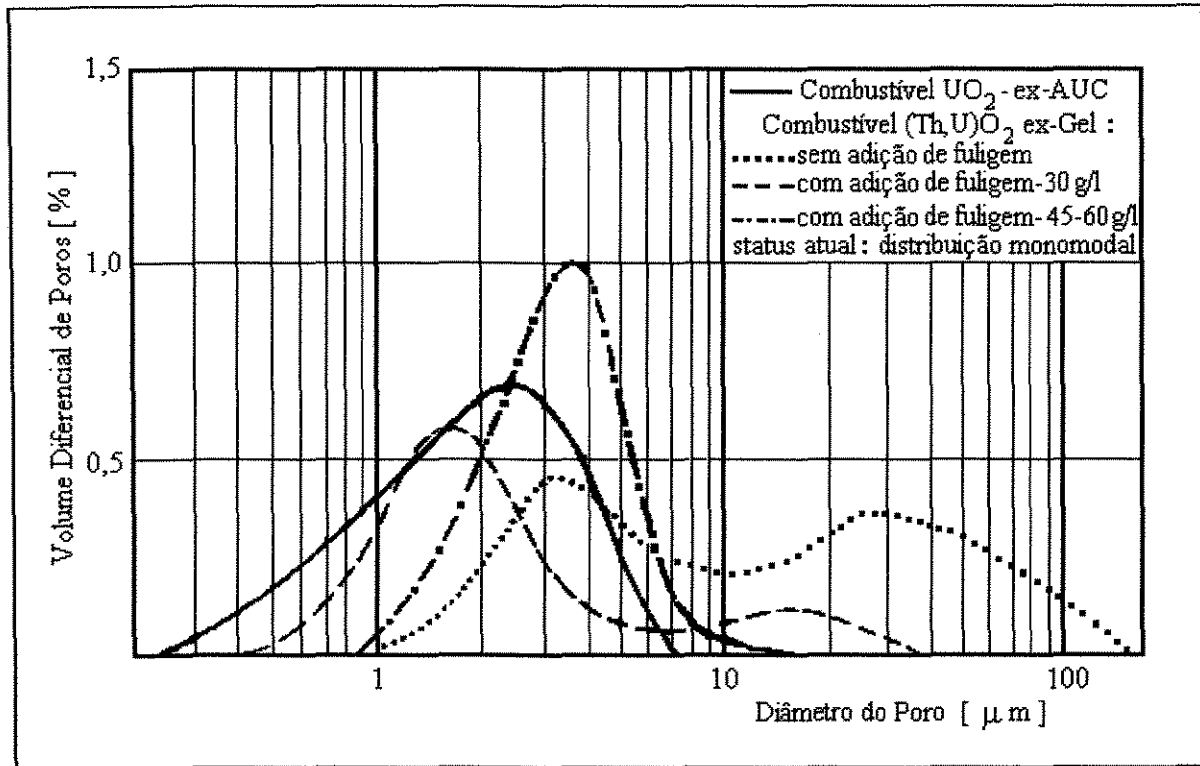


Figura 5.53 - Comparação entre as distribuições de tamanhos de poros de pastilhas de  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  fabricadas com microesferas produzidas com e sem adição de formador de poros e a distribuição em pastilha de  $\text{UO}_2$  fabricada com pó produzido pelo processo AUC.

#### 5.4 - Parâmetros Ótimos de Fabricação

Estes estudos mostraram assim que, para que a especificação do combustível seja satisfeita, é necessário que as microesferas possuam densidade aparente em torno de  $2,0 \text{ g/cm}^3$ , resistência à fratura em torno de 0,5 Newton, e superfície específica de  $5 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . E que para se obter microesferas com tais propriedades deve-se utilizar os seguintes parâmetros de calcinação:

- concentração de metal pesado : 200 g/l
- teor de fuligem FR-101 :45 g/l (no mínimo)
- temperatura/tempo de calcinação :1.000°C/1 h (calcinação em câmara rotativa com o tempo devendo ser aumentado para 1,5 horas no caso de se utilizar um teor de fuligem maior que 45 g/l (por exemplo 53g/l), e 2 horas no caso de 60 g/l.

## 6 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As propostas deste trabalho foram corroboradas experimentalmente, ou seja:

- Quanto menor a densidade da microesfera, maior será a densidade da pastilha sinterizada. Melhor será a sua microestrutura, ou seja, haverá menor presença de indesejável porosidade grossa, causada por um fechamento incompleto dos espaços vazios entre as microesferas, sendo este mecanismo regido pelo aumento da resistência à fratura da microesfera com o aumento da sua densidade.
- Quanto menor a superfície específica da microesfera, melhor será a microestrutura da pastilha, com desaparecimento progressivo da porosidade grossa com a diminuição da superfície específica, até o seu total desaparecimento, correspondendo isto à otimização final da microestrutura do combustível. Em outras palavras, para que a especificação do combustível seja cumprida, é necessário se ter microesferas que apresentem simultaneamente baixa densidade e baixa superfície específica.
- É possível, a partir apenas da densidade e da superfície específica da matéria prima, saber com antecedência a densidade que a pastilha irá possuir após a sua sinterização, para cada pressão de compactação utilizada. É possível também calcular, com suficiente precisão para se cumprir a especificação, a Pressão Ótima de Compactação-Pco a ser empregada em cada batelada, para que as pastilhas atinjam todas o valor nominal especificado para o combustível (95% DT ), sem necessidade de um pré-teste de peletização para levantamento das curvas características do material.

A obtenção de distribuição monomodal de tamanhos de poros só é possível empregando-se microesferas possuindo ao mesmo tempo baixa densidade ( $\rho_a \sim 2 \text{ g/cm}^3$ ) e

baixa superfície específica ( $S_g \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Assim, é necessário calcinar-se a temperaturas da ordem de  $1.000^\circ\text{C}$  para que a superfície específica seja desta ordem, e dosar:

- ♦ a quantidade de fuligem adicionada numa faixa de 45 a 60 g/l
- ♦ o tempo de calcinação
- ♦ e as condições de renovação de ar na câmara,

para que a densidade aparente da microesfera não fique elevada ( $> 2 \text{ g/cm}^3$ ), mas se situe na faixa de 1,9 a  $2,0 \text{ g/cm}^3$ . Ao mesmo tempo em que se consegue praticamente desaparecer com a porosidade aberta, obtendo-se valores da ordem de 0,1%V, bem abaixo do limite tolerado pela especificação do combustível (1%V), consegue-se também assim, obter teores menores que 20 ppm de carbono e enxofre já na microesfera, e com isso obtém-se pastilhas totalmente isentas de manchas nas suas faces em contato com o bote de sinterização de molibdênio.

O valor médio da distribuição de tamanhos de poros situa-se em torno de 2-3  $\mu\text{m}$ , bem dentro da especificação do combustível.

A redução da superfície específica a valores da ordem de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  acarreta necessidade de uma pressão ótima de compactação relativamente maior, e com isto a densidade sinterizada especificada de  $9,50 \text{ g/cm}^3$  é atingida com uma maior “densificação” na prensagem para compensar a menor atividade para sinterizar, e com isto obtém-se uma microestrutura totalmente fechada, isenta de porosidade grossa. O alvo de  $9,50 \text{ g/cm}^3$  é atingido com valores elevados de redução de volume na prensagem, desaparecendo com a microestrutura tipo “Amora” e otimizando-se assim a microestrutura do novo combustível.

Durante o desenvolvimento deste trabalho diversas outras conclusões foram obtidas as quais não estavam previstas nos objetivos iniciais. Observou-se que :

- ✓ ocorre uma forte influência da espessura de microesferas na bandeja de calcinação sobre as suas propriedades, densidade e superfície específica. A calcinação realizada em bandejas acarreta inomogeneidades na distribuição espacial de poros na pastilha. Para evitar que isto ocorra é necessário que a calcinação seja realizada, por exemplo, em uma câmara rotativa.
- ✓ é possível eliminar-se a etapa de secagem (e o peneiramento subsequente para desaglomerar as microesferas), introduzindo-se as microesferas no estado Gel

diretamente na câmara rotativa, com a secagem ocorrendo no início do aquecimento do forno.

- ✓ ocorre uma acentuada influência das condições de renovação de ar na câmara de calcinação sobre a densidade da microesfera. A cinética de queima de saída do carbono dependem marcadamente da alimentação de oxigênio e consequentemente a porosidade final da microesfera é ditada também pelas condições de renovação, além da temperatura de calcinação.
- ✓ a realização de uma etapa adicional de envelhecimento, seja a temperatura ambiente, seja a 60°C, não é necessária, pois bateladas subdivididas em duas partes, uma sofrendo envelhecimento e a outra não, e calcinadas nas mesmas condições, apresentaram praticamente as mesmas propriedades (densidade e superfície específica) e assim comportamentos idênticos na peletização.
- ✓ a concentração da solução de amônia na coluna não deve ser diminuída ( $< 2$  molar). Resulta em um colar de poros mais grossos na região do entorno de onde havia uma microesfera, correspondendo isto a um certo grau de inhomogeneidade na estrutura de poros da pastilha.
- ✓ a variação da quantidade de álcool adicionado para evitar aglomeração da fuligem (que poderia causar eventualmente entupimento do bocal da coluna), não causa alterações apreciáveis nas propriedades das microesferas.
- ✓ tamanho de grão situou-se sempre em torno de 15  $\mu\text{m}$ , portanto dentro da faixa especificada para o combustível ( $5 < \phi < 25 \mu\text{m}$ ), independentemente da densidade e superfície específica da microesfera, não tendo sido necessário assim, esforços de otimização quanto a este aspecto.

O modelo está se revelando aplicável a outros tipos de microesferas, já que no caso de microesferas de  $\text{UO}_2$ , isso se mostrou perfeitamente factível, como mostrado por REIS, FERREIRA & SANTOS, 1995. Assim pretende-se aplicar este modelo em trabalhos futuros com outros tipos de microesferas, por exemplo, na peletização de microesferas ex-gel de óxido misto de urânio e gadolínio, pois o processo sol-gel apresenta, em comparação com a técnica de peletização de misturas de pós dos dois óxidos, a interessante vantagem de se ter solução sólida completa já na microesfera calcinada.



## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AßMANN, H., MANZEL, R. The Matrix Swelling Rate of  $\text{UO}_2$ . *J. Nucl. Mater.*, v.68, n.3, p.360-364. 1977.
- 2 AßMANN, H., STEHLE, H. Thermal and in-reactor densification of  $\text{UO}_2$  : mechanisms and experimental results. *Nucl. Eng. Des.*, v.48, n.1, p.49-67. 1978.
- 3 AßMANN, H., Survey on the characteristics of the LWR fuel and process sequences in fuel fabrication. *J. Nucl. Mater.* v.106, n.1-3, p.15-34. 1982.
- 4 ASSIS, G., FERRAZ, W.B., FERREIRA, R.A.N. et al. *Qualification of the rotating calcining camera*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1987. 12p. (Nota Técnica DETS.CN-004/87).
- 5 BALAKRISHNA, P. et al. Th-Oxide Blanket Fabrication for Indian FBR-Test Reactor. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON UTILIZATION OF THORIUM-BASED NUCLEAR FUEL: CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES, 1985, Vienna. *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1987, 163p p.73-88. (IAEA-TECDOC -412).
- 6 BRITO, S.S., et al. *Projeto instinto*. Belo Horizonte: Instituto de Pesquisas Radioativas, 1967. (Relatório Final - Período 1966/67).
- 7 BRITO, S.S., LEPECKI, W.P.S. Preliminary assessment of heavy-water thorium reactor in the brazilian nuclear programme. In: SYMPOSIUM ON HEAVY-WATER POWER REACTORS, 1967, Vienna, Austria. *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1967. 981p. p.451-466.
- 8 CARDOSO, P.E., FERRAZ, W.B., LAMEIRAS, F.S. et al. Caracterização de materiais cerâmicos - Alguns métodos empregados no controle da qualidade de combustíveis nucleares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 30, 1986, Rio de Janeiro. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1986.
- 9 CARDOSO, P.E., FERREIRA, R.A.N., FERRAZ, W.B. et al. Development of alternative fuel for pressurized water reactor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 3, 1984, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 1984. p.1968-1978.

- 10 CARDOSO, P.E., FERRAZ, W.B., LAMEIRAS, F.S. et al. Desenvolvimento do combustível de óxido misto  $(Th,U)O_2$  para centrais nucleares do tipo PWR. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 37, 1985, Belo Horizonte. *Anais...* Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1985.
- 11 CARDOSO, P.E., FERREIRA, R.A.N. Selagem TIG de varetas combustíveis em alta pressão de hélio. Rio de Janeiro: Nuclebrás, 1977. 23p.
- 12 DEHOFF, R.T., RHINES, F.N. *Quantitative microscopy*. New York: McGraw Hill Book Company, 1968. 422p.
- 13 FERREIRA, R.A.N. *Comportamento de microesferas de  $(Th,5\%U)O_2$  em ensaios de compressão e peletização*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1982. 92p. (Dissertação, Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares).
- 14 FERREIRA, R.A.N. *Projeto de sistema para compactação de pastilhas combustíveis*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1979. 11p. (Nota Técnica DITCO.PD.004/79).
- 15 FERREIRA, R.A.N. Implantação no CDTN do processo sol-gel da firma Nukem e do setor de peletização - Relatório de Atividades - Período 1978 - 1981. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1982. 7p. (Nota Técnica DETS.PD.011/82).
- 16 FERREIRA, R.A.N. *Fabricação de pastilhas de  $UO_2$  para o programa conjunto de irradiação NUCLEBRÁS/KWU/KFA - 1ª parte*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. 13p. (Nota Técnica DETS.PD.027/83).
- 17 FERREIRA, R.A.N. *Pastilhas combustíveis para o programa conjunto de irradiação NUCLEBRÁS / KWU / KFA - Relatório de fabricação - 2ª parte*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1984. 20p. (Nota Técnica DETS.PD.010/84).
- 18 FERREIRA, R.A.N. Desenvolvimento no CDTN de processo de fabricação de pastilhas combustíveis. In: REUNIÓN ANUAL Y JORNADAS SOBRE CALIDAD

E PRODUTIVIDAD DE LA AATN, 23, 1995, Parador Almirante Brown, Vila Del Dique, Córdoba, Argentina. *Anais...* Buenos Aires: Association Argentina de Tecnologia Nuclear, 1995.

- 19 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 123p. (Relatório de Missão DETS.PD 02/80).
- 20 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 24p. (Relatório de Missão DETS.PD 03/80).
- 21 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 14p. (Relatório de Missão DETS.PD 04/80).
- 22 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 22p. (Relatório de Missão DETS.PD 05/80).
- 23 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 9p. (Relatório de Missão DETS.PD 06/80).
- 24 FERREIRA, R.A.N. *Relatório de missão do engenheiro Ricardo Alberto Neto Ferreira na Alemanha - Fundamentos do processo de precipitação gel da Nukem*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. 75p. (Relatório de Missão DETS.PD.01/80).
- 25 FERREIRA, R.A.N., DÖRR, W.O. *Preß und Sinterverhalten von (Th,5%U)O<sub>2</sub> ex-Gel-Brennstoff*. Erlangen: Kraftwerk Union, 1980. 12p. (Arbeits Bericht B22/76/80).

- 26 FERREIRA, R.A.N. *Charakterisierungs-Methoden und Ergebnisse für (Th,U)O<sub>2</sub> - ex-Gel-Kerne, Grünlinge und Pellets*. Erlangen: Kraftwerk Union, 1980. 14p. (Arbeits Bericht B 22/33/80).
- 27 FERREIRA, R.A.N., MIRANDA, O., REIS, S.C. et al. Desenvolvimento de um equipamento para medição de superfície específica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 34, 1990, Blumenau, Santa Catarina. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1990. p530-537.
- 28 FERREIRA, R.A.N., MIRANDA, O., REIS, S.C. et al. Desenvolvimento de um sistema automático para medição da superfície específica. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 3, 1990, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 1990. p11-19.
- 29 FERREIRA, R.A.N., SANTOS, A., FERRAZ, W.B. et al. Desenvolvimento de um processo para fabricação de pastilhas sinterizadas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> para serem utilizadas como combustível nuclear. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 33, 1989, Serra Negra, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1989.
- 30 FERREIRA, R.A.N. *Análise do comportamento de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> na peletização*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1984. 25p. (Relatório de Progresso DETS.PD-002/84).
- 31 FERREIRA, R.A.N. *Modelo para o comportamento de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> na peletização - 1ª Parte: Modelo para a densidade e o diâmetro da pastilha sinterizada*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1985. 26p. (Nota Técnica DETS.PD - 009/85).
- 32 FERREIRA, R.A.N., MIRANDA, O., ASSIS, G. *Projeto de câmara rotativa para calcinação de microesferas combustíveis*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1986. 23p. (Nota Técnica DETS.PD - 008/86).
- 33 FERREIRA, R.A.N., MIRANDA, O. *Projeto de um sistema para controle da atmosfera em forno com leito móvel*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1988. 9p. (Nota Técnica DETS.CN-011/88).

- 34 FERREIRA, R.A.N., MIRANDA, O. *Projeto de forno de sinterização de pastilhas combustíveis*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1986. 23p. (Nota Técnica DETS.CN-013/86).
- 35 GAMBIER, G., SCHAEFFER, H. Th-Cycle in Unmodified PWR's. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON UTILIZATION OF THORIUM-BASED NUCLEAR FUEL: CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES, 1985, Vienna. *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1987. 163p. p.45-58. (IAEA-TECDOC-412).
- 36 JAPAN MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND CULTURE. Research on Th-Fuel, 1984. (Japan SPEY 9).
- 37 KADNER, M., BAIER, J. *Über die Herstellung von Brennstoffkernen für Hochtemperaturreaktor-Brennelemente*. Kerntechnik, v.18, n.10, p.413-420. 1976.
- 38 KFA, KWU/SIEMENS, NUKEM, NUCLEBRÁS/CDTN. *Program of research and development on the thorium utilization in PWRS - Final report*. Jülich: Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1988. 235p. (Jül-Spez. 488).
- 39 KFA, NUCLEBRÁS, KWU, NUKEM, *Program of research and development on the thorium utilization in PWR's", Final report for phase 1 (1979-1983)*. Jülich: Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1984. (Jül-Spez-266, NUCLEBRÁS/CDTN-471/84).
- 40 LAMARSH, J.R. *Introduction to nuclear engineering*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1975. 626p. Cap.4: Nuclear Reactors and Nuclear Power, p.108-111.
- 41 LAMEIRAS, F.S., SANTOS, A.M.M., BRAGA, I.D. Aplicação do método de amostragem por pontos em materiais cerâmicos sinterizados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38, 1994, Blumenau-Santa Catarina. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994., 1994,v.3, p.1055-1060.
- 42 LAMEIRAS, F.S. *Cálculo da distribuição logarítmica de diâmetros de partículas conforme o método de S.A. Saltikov*. Belo Horizonte: Nuclebrás, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1981. 14p. (Nota Técnica DETS.PD.038/81).

- 43 MAIER, G. *Dichte und Porositätsmessung nach der Penetrations-Immersions Methode: Überprüfung und Möglichkeiten zur Verbesserung*. Erlangen: Kraftwerk Union 1978. 22p. (Arbeits-Bericht).
- 44 MAIER, G. *Round Robin - Dichtmeß - Programm - Abschließende Ergebnisse*. Erlangen: Kraftwerk Union, 1976. 13p. (Ergebnis-Bericht).
- 45 NAEFE, P. *Beitrag zur Refabrikation von Th/U - Mischoxidkernen mit einem naßchemischen Verfahren*. Jülich: Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1975, 78p. (Jül-1229).
- 46 PEEHS, M., DÖRR, W.O., HROVAT, H. et al. Development of a pelletized (Th,U)O<sub>2</sub>-fuel for LWR-application. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY ADVISORY GROUP MEETING ON ADVANCED FUEL TECHNOLOGY AND PERFORMANCE, 1984, Wuerenlingen, Switzerland. *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985. 244p., p.175-185. (IAEA-TECDOC-352/85).
- 47 PINTO, L.C.M. *Quantikov – Um analisador microestrutural para o ambiente Windows*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1996. 167p. (Tese, Doutorado em Ciências).
- 48 PINTO, L.C.M., BRESSIANI, J.C., PUJOL, J. C. F., et al. The Granxel – a new concept for the digital processing of microestrutural images. In: REUNIÓN ANUAL Y JORNADAS SOBRE CALIDAD E PRODUCTIVIDAD DE LA AATN, 23, 1995, Parador Almirante Brown, Vila Del Dique, Córdoba, Argentina. *Anais...* Buenos Aires: Association Argentina de Tecnologia Nuclear, 1995. v1, p.43.
- 49 PINTO, L.C.M. Quantificação de micropartículas pelo método de Saltykov – Implementação para o ambiente Windows. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38, 1994, Blumenau. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994. v.3, p. 1108-1113.
- 50 PINTO, L.C.M., PUJOL, J.C.F., VASCONCELOS, V. et al. Desenvolvimento de um Analisador de imagens de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35, 1991, Belo Horizonte. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1991. v.2, p.647-654.

- 51 REIS, S.C., FERREIRA, R.A.N., SANTOS, A.M.M. Método para determinação da densidade sinterizada de pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$  e  $(\text{Th},5\%\text{U})\text{O}_2$  a partir das propriedades das microesferas ex-gel. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 3, 1995, Águas de Lindóia, São Paulo. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 1995. p.848-853.
- 52 SALTIKOV, S.A. *Stereometrische metallographie*. Leipzig: VEB, 1974.
- 53 SANTOS, A.M.M., LAMEIRAS, F.S., BRAGA, I.D. Aplicação do método de Saltikov para determinação da distribuição volumétrica de poros e grãos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35, 1991, Belo Horizonte. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1991. v.2, p.623-630.
- 54 SANTOS, A.M.M., LAMEIRAS, F.S. Alguns erros na medida da distribuição de tamanhos de grãos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35, 1991, Belo Horizonte. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1991. v.2, p.608-615.
- 55 SANTOS, A.M.M., AVELAR, M.M., PALMIERI, H.E.L et al. Caracterização física e química do combustível nuclear de óxido misto  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ . In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1, 1986, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 1986. p.65-68.
- 56 SLESAREV, I.S. et al. Th Utilization in Solving the Nuclear Power Fuel Problem. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON UTILIZATION OF THORIUM-BASED NUCLEAR FUEL: CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES, 1985, Vienna. *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1987. 163p. p.59-66. (IAEA-TECDOC -412).
- 57 STEHLE, H., AßMANN, H., MAIER, G. Review of  $\text{UO}_2$  powder and pellet fabrication under the aspects of in-reactor fuel behaviour. In: IAEA / CNEA INTERNATIONAL SEMINAR ON HEAVY WATER REACTOR FUEL TECHNOLOGY, 1983, San Carlos de Bariloche, Argentina.
- 58 TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON UTILIZATION OF THORIUM BASED NUCLEAR FUEL: CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES, 1985, Vienna, *Proceedings...* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1987. 163p. (IAEA-TECDOC-412).

## ANEXO I



Tipo de Fuligem	Código da Batelada de Microesferas	Resistência à Fratura [N/mic.]		Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Tratamento Térmico de Secagem e Calcinação	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
		RF	S					
MT	P-1320	6,29	1,26	3,60	2,5	160°C+300°C+2x900°C/23h	70	< 20
MT	P-1318	5,76	1,45	3,51	-	160°C+300°C+1x900°C/23h	< 20	< 20
MT	P-1321	4,90	0,51	3,34	-	160°C+300°C+2x900°C/23h	< 20	< 20
MT	P-1319	4,63	0,58	3,30	-	160°C+300°C+1x900°C/23h	68	< 20
FR	P-1326	3,52	1,05	3,17	-	160°C+300°C+1x900°C/23h	< 20	< 20
FR	P-1310	3,59	0,59	3,00	5,1	160°C+300°C+1x900°C/23h	180	< 20
FR	P-1417	2,28	0,36	2,97	-	160°C+300°C+700°C/20h → 900°C/3h	< 20	210
MT	P-1264	2,22	0,24	2,92	-	160°C+300°C+2x700°C/23h	1.210	< 20
FR	P-1311	2,69	0,25	2,91	9,1	160°C+300°C+700°C/20h → 900°C/3h	130	160
FR	P-1418	1,97	0,71	2,88	-	160°C+300°C+2x700°C/23h+900°C/3h	< 20	110
MT	P-1317	1,99	0,28	2,88	-	160°C+300°C+2x700°C/23h	1.060	< 20
FR	P-1262	2,55	0,36	2,78	-	160°C+300°C+2x700°C/23h+900°C/3h	220	77
FR	P-1593	1,94	0,27	2,86	52,4	160°C+650°C/30h	1.600	500
FR	P-1594	1,70	0,36	2,65	42,8	160°C+650°C/30h	1.300	560
FR	P-1258	1,53	0,31	2,62	40,0	160°C+300°C+2x700°C/23h	1.010	530
FR	P-1667	1,49	0,23	2,60	22,0	160°C+850°C/3h	360	540
FR	P-1663	1,61	0,18	2,60	24,9	160°C+850°C/3h	370	570
FR	P-1665	1,67	0,19	2,59	22,0	160°C+850°C/3h	350	530
FR	P-1597	1,67	0,34	2,57	21,8	160°C+850°C/3h	370	570
FR	P-1751	1,42	0,13	2,54	31,5	160°C+850°C/3h	810	560
FR	P-1592	0,97	0,08	2,35	31,0	160°C+850°C/3h	930	520

Tabela A.1 - Microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> - Dados de caracterização e de tratamentos térmicos.

Teor de fuligem formadora de poros: 30 g/l.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1320	609	300	4,95	1,37	6,98	25,07	82	>1.127	-	-	-
	622	500	5,37	1,49	7,93	14,77	70			< 20	< 20
	635	600	5,52	1,53	8,22	11,73	66			< 20	< 20
	649	700	5,67	1,57	8,48	9,08	58			< 20	< 20
	663	800	5,79	1,61	8,63	7,57	54			< 20	< 20
	672	1 127	6,12	1,70	8,96	4,44	41			-	-
P-1318	607	300	4,95	1,41	7,32	20,89	77	>1.127	-	-	-
	617	500	5,35	1,52	8,01	13,76	68			< 20	< 20
	631	600	5,52	1,57	8,24	11,38	63			< 20	< 20
	646	700	5,67	1,62	8,49	8,64	56			< 20	< 20
	659	800	5,81	1,66	8,60	7,64	53			< 20	< 20
	670	1 127	6,15	1,75	8,98	4,20	40			-	-
P-1321	610	300	4,77	1,43	7,50	19,82	78	>1.127	-	-	-
	624	500	5,20	1,56	8,05	14,77	74			< 20	< 20
	637	600	5,39	1,61	8,27	12,27	69			< 20	< 20
	651	700	5,54	1,66	8,47	10,03	64			< 20	< 20
	665	800	5,68	1,70	8,58	8,32	57			< 20	< 20
	673	1 127	6,01	1,80	8,88	4,84	41			-	-
P-1319	608	300	4,80	1,45	7,68	17,23	73	>1.127	-	-	-
	619	500	5,22	1,58	8,25	11,69	65			< 20	< 20
	633	600	5,39	1,63	8,44	9,61	60			< 20	< 20
	747	700	5,55	1,68	8,61	7,68	54			< 20	< 20
	661	800	5,67	1,72	8,75	6,29	48			< 20	< 20
	671	1 127	6,00	1,82	9,02	3,66	36			-	-

Tabela A.2 - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem formadora de poros e calcinadas em bandejas a temperaturas na faixa de 650 a 850°C.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1326	674	400	5,15	1,62	8,86	6,42	54	1 020	1,90	-	-
	677	600	5,53	1,75	9,19	3,43	40			< 20	< 20
	683	700	5,66	1,79	9,28	2,68	35			< 20	< 20
	690	800	5,77	1,82	9,36	1,95	28			< 20	< 20
	695	1 127	6,10	1,92	9,55	0,29	6			-	-
P-1310	604	300	4,73	1,57	8,24	12,05	67	>1.127	-	-	-
	611	500	5,24	1,75	8,72	6,43	49			< 20	< 20
	625	600	5,40	1,80	8,92	4,66	41			< 20	< 20
	639	700	5,53	1,85	9,00	3,60	35			< 20	< 20
	654	800	5,65	1,88	9,08	2,64	27			< 20	< 20
	667	1 127	5,93	1,98	9,18	0,84	10			-	-
P-1417	675	400	5,15	1,74	9,17	3,85	44	750	1,92	-	-
	679	600	5,50	1,85	9,44	1,77	29			< 20	30
	685	700	5,64	1,90	9,48	1,30	23			< 20	50
	692	800	5,77	1,94	9,53	0,89	17			< 20	100
	696	1 127	6,06	2,04	9,69	0,15	4			-	-
P-1264	587	500	5,14	1,76	9,11	4,00	43	>800	-	150	< 20
	593	600	5,32	1,82	9,24	2,97	37			100	< 20
	599	700	5,49	1,88	9,41	1,85	29			80	< 20
	602	800	5,64	1,93	9,45	1,58	27			92	< 20
P-1311	605	300	4,77	1,64	8,58	7,93	54	>1.127	-	-	-
	614	500	5,21	1,79	8,94	4,40	40			< 20	< 20
	627	600	5,36	1,84	9,12	2,99	32			< 20	< 20
	641	700	5,50	1,89	9,20	2,29	27			< 20	39
	655	800	5,62	1,93	9,28	1,52	20			< 20	47
	668	1 127	5,92	2,03	9,38	0,45	7			-	-

Tabela A.2 - Continuação 1.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1418	676	400	5,08	1,77	8,94	5,60	51	780	1,97	-	-
	681	600	5,45	1,89	9,33	1,96	27			< 20	< 20
	687	700	5,58	1,94	9,44	0,87	14			< 20	47
	693	800	5,70	1,98	9,52	0,37	7			< 20	50
	697	1 127	6,00	2,08	9,67	0,18	5			-	-
P-1317	606	300	4,58	1,59	8,45	8,82	55	910	2,02	-	-
	615	500	5,03	1,76	8,98	3,81	36			< 20	< 20
	629	600	5,29	1,84	9,17	2,49	29			< 20	< 20
	643	700	5,47	1,90	9,29	1,81	24			< 20	< 20
	657	800	5,63	1,95	9,40	1,19	18			< 20	< 20
	669	1 127	6,03	2,09	9,60	0,55	12			-	-
P-1262	585	500	5,15	1,85	9,02	3,64	36	> 800	-	200	< 20
	591	600	5,29	1,90	9,10	3,00	32			110	< 20
	597	700	5,43	1,95	9,20	1,68	20			90	< 20
	601	800	5,55	2,00	9,29	0,62	8			140	< 20
P-1258	583	500	5,11	1,95	9,26	2,14	27	710	2,11	220	75
	589	600	5,31	2,03	9,35	1,45	21			112	138
	595	700	5,50	2,10	9,47	1,05	18			160	123
	600	800	5,66	2,16	9,58	0,15	3			127	220
P-1593	729	400	4,69	1,64	9,51	3,64	68,2	390	1,64	-	-
	737	600	5,07	1,77	9,68	1,64	44,9			-	-
	745	700	5,24	1,83	9,70	0,59	16,7			-	-
	753	800	5,40	1,89	9,70	0,48	13,6			-	-
	759	1 127	5,82	2,03	Quebrou	-	-			-	-

Tabela A.2 - Continuação 2.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm³]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm³]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv]₀	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1594	733	400	4,81	1,81	9,46	1,86	31,6	450	1,86	-	-
	741	600	5,26	1,98	9,64	0,46	11,2			-	-
	749	700	5,45	2,06	9,67	0,44	11,6			-	-
	757	800	5,61	2,12	9,75	0,88	15,9			-	-
	763	1 127	5,95	2,25	Quebrou	-	-			-	-
P-1667	832	300	5,11	1,97	8,59	11,00	75,91	530	2,18	-	-
	839	400	5,39	2,07	9,04	4,12	40,96			-	-
	847	500	5,60	2,15	9,43	0,91	15,01			-	-
	855	600	5,78	2,22	9,59	0,11	2,36			-	-
	863	700	5,94	2,29	9,68	0,00	0,00			-	-
	868	800	6,06	2,33	9,71	0,00	0,00			-	-
	872	1 000	6,25	2,40	9,76	0,00	0,00			-	-
P-1663	830	300	5,03	1,94	8,60	10,58	73,45	500	2,12	-	-
	835	400	5,28	2,03	9,03	4,56	45,18			-	-
	843	500	5,52	2,12	9,50	0,61	11,14			-	-
	852	600	5,70	2,19	9,59	0,18	3,93			-	-
	860	700	5,88	2,26	9,68	0,14	3,71			-	-
	866	800	6,00	2,31	9,71	0,00	0,00			-	-
	870	1 000	6,19	2,38	9,76	0,04	1,52			-	-
P-1665	831	300	5,04	1,94	8,63	9,98	70,88	500	2,14	-	-
	837	400	5,31	2,05	9,13	3,43	37,49			-	-
	845	500	5,54	2,14	9,49	0,54	9,80			-	-
	853	600	5,71	2,21	9,60	0,17	3,76			-	-
	861	700	5,85	2,26	9,68	0,00	0,00			-	-
	867	800	6,00	2,32	9,71	0,00	0,00			-	-
	871	1 000	6,17	2,41	9,76	0,00	0,00			-	-

Tabela A.2 - Continuação 3.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1597	829	300	5,00	1,95	8,72	8,62	65,11	500	2,15	-	-
	834	400	5,28	2,06	9,05	4,25	42,88			-	-
	841	500	5,51	2,14	9,49	0,74	13,43			-	-
	850	600	5,70	2,20	9,58	0,15	3,29			-	-
	858	700	5,85	2,27	9,67	0,00	0,00			-	-
	865	800	5,98	2,33	9,71	0,06	1,76			-	-
	869	1 000	6,16	2,40	9,76	0,05	1,61			-	-
P-1751	810	400	5,07	2,00	8,58	11,63	79,7	560	2,16	-	-
	823	500	5,31	2,09	9,32	2,33	32,3			< 20	102
	825	600	5,51	2,17	9,53	0,56	10,8			< 20	210
	827	700	5,66	2,23	9,59	0,57	12,5			< 20	221
P-1592	808	300	4,91	2,09	9,52	0,62	11,8	290	2,07	-	-
	809	400	5,21	2,22	9,67	0,13	3,5			-	-
	822	500	5,45	2,32	9,72	0,29	8,9			< 20	39
	788	600	5,63	2,40	9,70	0,15	4,4			< 20	77
	824	600	5,63	2,40	9,73	0,02	0,6			-	-
	789	700	5,78	2,46	9,70	0,18	5,2			-	-
	790	700	5,78	2,46	9,71	0,17	4,9			-	-
	826	700	5,77	2,46	9,75	0,02	0,6			-	-
	797	800	5,90	2,51	9,76	0,30	10,5			< 20	57
	805	1 000	6,08	2,59	9,77	0,19	6,6			-	-

Tabela A.2 - Continuação 4.

Código da Batelada	Resistência à Fratura [N/mic.]		Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Espessura da Camada [mm]	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
	RF	S					
P-1894	1,17	0,16	2,33	29,0	5,80	550	500
P-1592	0,97	0,08	2,35	31,0	5,80	930	520
P-1901	1,05	0,25	2,38	32,4	5,80	820	530
P-1909	1,20	0,11	2,43	22,6	3,50	410	520
P-1897	1,14	0,27	2,44	26,4	5,80	620	500
P-1910	1,32	0,15	2,45	22,1	2,36	430	490
P-1914	1,20	0,21	2,49	22,2	3,50	460	520
P-1895	1,45	0,18	2,51	21,9	1,21	550	550
P-1597	1,67	0,34	2,57	21,8	4,00	370	570
P-1900	1,56	0,22	2,58	24,2	1,21	790	560
P-1995	1,44	0,16	2,59	24,1	2,70	410	500
P-1665	1,67	0,19	2,59	22,0	4,00	350	530
P-1663	1,61	0,18	2,60	24,9	4,00	370	540
P-1667	1,49	0,23	2,60	22,0	4,00	360	540
P-1948	1,50	0,24	2,60	21,1	2,70	370	550
P-1904	0,99	0,14	2,61	21,2	5,80	490	520
P-1991	1,58	0,15	2,62	23,6	2,70	400	510
P-1952	1,39	0,14	2,63	22,7	2,70	430	470
P-1989	1,87	0,26	2,63	23,1	2,70	400	500
P-1955	1,59	0,27	2,64	21,9	2,70	440	480
P-1896	1,54	0,18	2,65	21,9	1,21	600	520
P-1907	1,14	0,29	2,65	22,3	5,80	490	550
P-2031	1,64	0,19	2,65	22,6	2,70	470	540
P-1980	1,55	0,21	2,65	23,4	2,70	400	510
P-1916	1,41	0,25	2,72	16,1	2,36	310	570
P-1999	1,83	0,37	2,73	23,0	2,70	390	490
P-2018	1,60	0,25	2,73	23,0	2,70	430	500
P-1911	1,87	0,15	2,74	20,0	0,36	750	530
P-1918	1,40	0,31	2,75	17,9	0,36	320	580
P-2015	1,63	0,31	2,75	20,0	2,70	340	470
P-2016	1,51	0,10	2,75	22,3	2,70	400	500
P-2017	1,61	0,17	2,75	22,4	2,70	370	520
P-2005	1,60	0,09	2,77	22,1	2,70	410	490
P-2012	1,77	0,23	2,78	22,3	2,70	330	490
P-1913	1,80	0,16	2,81	22,8	0,36	640	560
P-1906	1,71	0,21	2,83	19,5	1,21	600	550
P-1903	1,73	0,13	2,84	15,6	1,21	600	560
P-1917	2,06	0,38	3,03	17,8	0,36	230	550
P-1915	2,09	0,20	3,07	16,5	0,36	730	-

Tabela A.3 - Dados de caracterização de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem Flammruß-101 e calcinadas a 850°C / 3h sob diferentes espessuras de camada na bandeja de calcinação.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1894	1272	300	4,68	2,01	9,43	1,15	18,8	340	2,07	-	-
	1289	500	5,22	2,24	9,70	0,09	2,5			-	-
	1310	700	5,58	2,39	9,80	0,16	6,5			-	-
P-1592	808	300	4,91	2,09	9,52	0,62	11,8	290	2,07	-	-
	809	400	5,21	2,22	9,67	0,13	3,5			-	-
	822	500	5,45	2,32	9,72	0,29	8,9			< 20	39
	788	600	5,63	2,40	9,70	0,15	4,4			< 20	77
	824	600	5,63	2,40	9,73	0,02	0,6			-	-
	789	700	5,78	2,46	9,70	0,18	5,2			-	-
	790	700	5,78	2,46	9,71	0,17	4,9			-	-
	826	700	5,77	2,46	9,75	0,02	0,6			-	-
	797	800	5,90	2,51	9,76	0,30	10,5			< 20	57
	805	1 000	6,08	2,59	9,77	0,19	6,6			-	-
P-1901	1274	300	4,81	2,02	9,39	1,23	18,6	370	2,11	-	-
	1291	500	5,35	2,25	9,66	0,34	8,8			-	-
	1311	700	5,70	2,39	9,77	0,21	7,5			-	-
P-1909	1281	300	4,81	1,98	9,38	1,42	21,4	370	2,06	-	-
	1298	500	5,33	2,19	9,66	0,35	9,0			-	-
	1315	700	5,67	2,33	9,77	0,16	5,8			-	-
P-1897	1276	300	4,82	1,98	9,37	1,38	20,4	380	2,09	-	-
	1293	500	5,38	2,20	9,63	0,26	6,3			-	-
	1312	700	5,71	2,34	9,74	0,32	10,3			-	-
P-1910	1282	300	4,75	1,94	9,40	1,52	23,7	370	2,01	-	-
	1299	500	5,22	2,13	9,63	0,31	7,5			-	-
	1316	700	5,61	2,29	9,76	0,20	6,7			-	-

Tabela A.4 - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem Flammruß-101 e calcinadas a 850°C/3h sob diferentes espessuras de camada na bandeja de calcinação.



Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1914	1333	300	4,85	1,95	9,35	1,66	23,6	390	2,06	-	-
	1337	500	5,37	2,16	9,63	0,31	7,4			-	-
	1340	700	5,70	2,29	9,76	0,02	0,6			-	-
P-1895	1271	300	4,64	1,85	9,37	2,50	36,9	390	1,94	-	-
	1288	500	5,10	2,03	9,61	0,53	12,0			-	-
P-1597	829	300	5,00	1,95	8,72	8,62	65,11	500	2,15	-	-
	834	400	5,28	2,06	9,05	4,25	42,88			-	-
	841	500	5,51	2,14	9,49	0,74	13,43			-	-
	850	600	5,70	2,20	9,58	0,15	3,29			-	-
	858	700	5,85	2,27	9,67	0,00	0,00			-	-
	865	800	5,98	2,33	9,71	0,06	1,76			-	-
	869	1 000	6,16	2,40	9,76	0,05	1,61			-	-
P-1900	1273	300	4,76	1,84	9,27	2,78	36,0	480	2,02	-	-
	1290	500	5,25	2,03	9,52	1,00	18,9			-	-
P-1995	1350	300	4,85	1,87	9,23	2,51	30,8	480	2,05	-	-
	1357	400	5,12	1,98	9,43	0,85	13,7			-	-
	1364	500	5,36	2,07	9,52	0,41	7,8			-	-
	1371	700	5,70	2,2	9,64	0,21	5,0			-	-
P-1665	831	300	5,04	1,94	8,63	9,98	70,88	500	2,14	-	-
	837	400	5,31	2,05	9,13	3,43	37,49			-	-
	845	500	5,54	2,14	9,49	0,54	9,80			-	-
	853	600	5,71	2,21	9,60	0,17	3,76			-	-
	861	700	5,85	2,26	9,68	0,00	0,00			-	-
	867	800	6,00	2,32	9,71	0,00	0,00			-	-
	871	1 000	6,17	2,41	9,76	0,00	0,00			-	-

Tabela A.4 - Continuação 1.

Amostra	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm³]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm³]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv]₀	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1663	830	300	5,03	1,94	8,60	10,58	73,45	500	2,12	-	-
	835	400	5,28	2,03	9,03	4,56	45,18			-	-
	843	500	5,52	2,12	9,50	0,61	11,14			-	-
	852	600	5,70	2,19	9,59	0,18	3,93			-	-
	860	700	5,88	2,26	9,68	0,14	3,71			-	-
	866	800	6,00	2,31	9,71	0,00	0,00			-	-
	870	1 000	6,19	2,38	9,76	0,04	1,52			-	-
P-1667	832	300	5,11	1,97	8,59	11,00	75,91	530	2,18	-	-
	839	400	5,39	2,07	9,04	4,12	40,96			-	-
	847	500	5,60	2,15	9,43	0,91	15,01			-	-
	855	600	5,78	2,22	9,59	0,11	2,36			-	-
	863	700	5,94	2,29	9,68	0,00	0,00			-	-
	868	800	6,06	2,33	9,71	0,00	0,00			-	-
	872	1 000	6,25	2,40	9,76	0,00	0,00			-	-
P-1948	1379	300	4,89	1,88	9,28	2,41	31,5	430	2,00	-	-
	1388	400	5,13	1,97	9,47	1,22	21,3			-	-
	1397	500	5,32	2,05	9,62	0,42	9,8			-	-
	1406	600	5,56	2,14	9,67	0,30	8,0			-	-
	1415	700	5,69	2,19	9,73	0,13	4,0			-	-
P-1904	1278	300	5,07	1,94	9,22	1,99	24,2	580	2,19	-	-
	1295	500	5,57	2,13	9,43	0,40	6,5			-	-
	1313	700	5,92	2,27	9,59	0,21	4,6			-	-
P-1991	1349	300	4,89	1,87	9,00	4,41	42,3	460	2,02	-	-
	1356	400	5,16	1,97	9,42	1,37	21,9			-	-
	1363	500	5,38	2,05	9,54	0,71	13,9			-	-
	1370	700	5,73	2,19	9,69	0,19	5,2			-	-

Tabela A.4 - Continuação 2.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1952	1378	300	4,87	1,85	9,29	2,31	30,7	420	1,97	-	-
	1387	400	5,12	1,95	9,47	1,19	20,5			-	-
	1396	500	5,35	2,03	9,59	0,52	11,5			-	-
	1405	600	5,54	2,11	9,65	0,30	7,7			-	-
	1414	700	5,68	2,16	9,72	0,19	5,7			-	-
P-1989	1348	300	4,86	1,85	9,15	3,17	35,5	480	2,02	-	-
	1355	400	5,12	1,95	9,42	1,45	23,0			-	-
	1362	500	5,35	2,03	9,52	0,94	17,8			-	-
	1369	700	5,69	2,16	9,69	0,29	8,2			-	-
P-1955	1381	300	4,98	1,89	9,15	2,74	30,7	490	2,05	-	-
	1390	400	5,23	1,98	9,37	1,38	20,4			-	-
	1399	500	5,44	2,06	9,51	0,35	6,5			-	-
	1408	600	5,63	2,13	9,59	0,21	4,6			-	-
	1417	700	5,80	2,20	9,67	0,16	4,2			-	-
P-1896	1275	300	4,80	1,81	9,25	3,26	40,9	480	1,98	-	-
	1292	500	5,27	1,99	9,52	1,04	19,7			-	-
P-1907	1280	300	4,99	1,88	9,19	2,49	29,0	480	2,08	-	-
	1297	500	5,53	2,09	9,53	0,36	6,8			-	-
	1314	700	5,86	2,21	9,67	0,18	4,9			-	-
P-2031	1383	300	4,97	1,88	8,83	6,46	53,4	550	2,10	-	-
	1392	400	5,24	1,98	9,32	1,54	21,2			-	-
	1401	500	5,46	2,06	9,46	0,43	7,2			-	-
	1410	600	5,64	2,13	9,54	0,26	5,1			-	-
	1419	700	5,80	2,19	9,62	0,22	5,3			-	-

Tabela A.4 - Continuação 3.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1980	1347	300	4,91	1,85	9,22	2,81	33,8	460	2,00	-	-
	1354	400	5,17	1,95	9,42	1,43	22,8			-	-
	1361	500	5,39	2,03	9,54	0,54	10,6			-	-
	1368	700	5,73	2,16	9,67	0,31	8,1			-	-
P-1916	1334	300	5,02	1,85	9,13	3,00	32,7	580	2,08	-	-
	1338	500	5,50	2,02	9,43	0,73	11,7			-	-
	1341	700	5,83	2,14	9,58	0,02	0,3			-	-
P-1999	1382	300	4,95	1,81	8,99	3,92	37,0	590	2,06	-	-
	1391	400	5,23	1,92	9,29	1,45	19,0			-	-
	1400	500	5,44	1,99	9,42	0,35	5,6			-	-
	1409	600	5,65	2,07	9,51	0,27	5,0			-	-
	1418	700	5,80	2,12	9,60	0,18	4,1			-	-
P-2018	1377	300	4,95	1,81	8,95	4,46	40,8	630	2,07	-	-
	1386	400	5,19	1,90	9,26	1,96	25,0			-	-
	1395	500	5,41	1,98	9,42	0,64	10,3			-	-
	1404	600	5,60	2,05	9,48	0,31	5,5			-	-
	1413	700	5,75	2,11	9,58	0,23	4,8			-	-
P-1911	1283	300	4,78	1,74	9,19	3,88	45,4	(580)	(1,98)	-	-
P-1918	1335	300	4,93	1,79	9,14	3,21	35,5	560	2,02	-	-
	1339	500	5,44	1,98	9,44	1,01	16,6			-	-
	1342	700	5,77	2,10	9,62	0,05	1,1			-	-
P-2015	1352	300	4,93	1,79	9,12	3,25	35,1	510	1,98	-	-
	1359	400	5,20	1,89	9,35	1,73	24,9			-	-
	1366	500	5,40	1,96	9,49	0,55	10,0			-	-
	1373	700	5,74	2,09	9,64	0,24	5,9			-	-

Tabela A.4 - Continuação 4.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2016	1353	300	4,96	1,80	9,12	3,14	34,1	510	1,99	-	-
	1360	400	5,23	1,90	9,37	1,54	22,7			-	-
	1367	500	5,45	1,98	9,48	0,50	8,7			-	-
	1374	700	5,78	2,10	9,63	0,21	5,0			-	-
P-2017	1376	300	4,99	1,81	8,93	4,72	42,5	560	2,02	-	-
	1385	400	5,24	1,91	9,26	1,99	25,5			-	-
	1394	500	5,42	1,97	9,44	0,66	10,8			-	-
	1403	600	5,61	2,04	9,54	0,38	7,4			-	-
	1412	700	5,77	2,10	9,62	0,22	5,2			-	-
P-2005	1375	300	5,03	1,82	8,78	7,30	57,7	570	2,02	-	-
	1384	400	5,29	1,91	9,26	2,00	25,4			-	-
	1393	500	5,49	1,98	9,44	0,47	7,8			-	-
	1402	600	5,63	2,03	9,52	0,39	7,5			-	-
	1411	700	5,84	2,11	9,61	0,24	5,4			-	-
P-2012	1351	300	4,93	1,77	9,02	4,21	41,0	530	1,96	-	-
	1358	400	5,19	1,87	9,36	1,68	24,4			-	-
	1365	500	5,40	1,94	9,47	0,70	12,2			-	-
	1372	700	5,72	2,06	9,62	0,34	7,9			-	-
P-1913	1330	300	4,80	1,71	9,11	4,42	47,4	(600)	(2,00)	-	-
P-1906	1279	300	4,94	1,75	9,08	4,24	44,0	(540)	(1,94)	-	-
	1296	500	5,39	1,90	9,45	1,25	20,9			-	-
P-1903	1277	300	5,01	1,76	9,10	3,77	40,1	(660)	(2,00)	-	-
	1294	500	5,44	1,92	9,38	1,42	21,4			-	-
P-1917	1332	300	4,87	1,61	8,77	7,27	57,0	(860)	(1,96)	-	-
P-1915	1331	300	5,03	1,64	8,86	6,15	51,9	(940)	(1,98)	-	-

Tabela A.4 - Continuação 5.

Código da Batelada	Resistência à Fratura [N/mic.]	Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]	Observação	
P-1965	1,04	2,66	20,2	410	480	THFA:10g/l	Env.: 60°C / 2h
P-1968	0,87	2,59	20,1	390	500	THFA:10g/l	Env.: T <sub>amb</sub> / 168h
P-2019	1,57	2,74	21,7	510	550	THFA:60g/l	Env.: T <sub>amb</sub> / 24h
P-2020	1,89	2,75	20,9	430	540		Env.: T <sub>amb</sub> / 48h
P-2021	1,77	2,73	23,5	460	570		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2022	1,66	2,76	24,9	520	480		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2023	1,69	2,75	22,9	430	550		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2024	1,69	2,73	23,0	410	600		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2025	2,00	2,77	22,0	450	510		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2026	2,01	2,76	22,1	480	540		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2027	1,84	2,72	25,1	530	560		Env.: T <sub>amb</sub> / 72h
P-2028	1,70	2,78	24,7	580	520		Env.: T <sub>amb</sub> / 96h
P-2029	1,88	2,78	23,7	560	550		Env.: T <sub>amb</sub> / 120h
P-2030	1,71	2,79	24,5	520	580		Env.: T <sub>amb</sub> / 144h
P-2036	1,48	2,76	22,1	430	560	Etanol:20g/l	Env.: 60°C / 3h
P-2042	1,63	2,73	22,9	470	490	Etanol:50g/l	Env.: 60°C / 3h
P-2056	1,61	2,72	23,8	420	560	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2057	1,83	2,76	23,8	440	520	Etanol:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2058	1,59	2,74	22,2	440	540	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2059	1,73	2,76	23,4	470	530	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2060	1,96	2,80	21,8	410	560	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2067	1,68	2,70	23,6	490	-	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h
P-2070	1,62	2,80	24,4	500	540	THFA:50g/l	Env.: 60°C / 2h

Tabela A.5 - Dados de bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com teor de fuligem FR-101 de 30 g/l e calcinadas em bandeja a 850°C / 3h com espessura de camada de 2,7 mm.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-1965	1425	300	5,05	1,90	8,87	6,18	52,5	540	2,11	-	-
	1434	400	5,32	2,00	9,29	2,15	28,6			-	-
	1443	500	5,53	2,08	9,45	0,98	16,4			-	-
	1452	600	5,71	2,15	9,55	0,13	2,7			-	-
	1461	700	5,88	2,21	9,61	0,13	2,9			-	-
P-1968	1426	300	5,01	1,93	9,18	2,46	28,4	520	2,13	-	-
	1435	400	5,27	2,03	9,34	1,44	20,5			-	-
	1444	500	5,47	2,11	9,48	0,23	4,1			-	-
	1453	600	5,68	2,19	9,56	0,10	2,0			-	-
	1462	700	5,83	2,25	9,61	0,17	4,0			-	-
P-2036	1423	300	4,96	1,80	8,90	5,80	50,7	550	2,00	-	-
	1432	400	5,24	1,90	9,26	2,19	28,0			-	-
	1441	500	5,44	1,97	9,45	0,74	12,4			-	-
	1450	600	5,63	2,04	9,54	0,23	4,5			-	-
	1459	700	5,80	2,10	9,58	0,24	5,3			-	-
P-2042	1424	300	4,98	1,82	8,87	5,98	50,9	510	2,02	-	-
	1433	400	5,26	1,93	9,34	1,91	27,2			-	-
	1442	500	5,46	2,00	9,49	0,98	17,8			-	-
	1451	600	5,66	2,07	9,61	0,45	10,3			-	-
	1460	700	5,81	2,19	9,65	0,24	6,0			-	-

Tabela A.6 - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com 30 g/l de fuligem Flammruß-101 e calcinadas em bandeja a 850°C/3h com espessura de camada de 2,7 mm.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2056	1466	560	5,54	2,04	9,58	0,44	9,4	(470)	(1,98)	-	-
	1467	560	5,54	2,04	9,59	0,38	8,3			-	-
P-2057	1478	560	5,55	2,01	9,59	0,62	13,4	(470)	(1,95)	-	-
P-2058	1468	560	5,52	2,01	9,59	0,44	9,7	(470)	(1,95)	-	-
	1469	560	5,54	2,02	9,58	0,49	10,4			-	-
P-2059	1470	560	5,48	1,99	9,58	0,35	7,5	(480)	(1,94)	-	-
	1471	560	5,51	2,00	9,57	0,42	8,7			-	-
P-2060	1472	560	5,59	2,00	9,52	0,51	9,8	560	2,00	-	-
	1473	560	5,59	2,00	9,49	0,77	13,8			-	-
P-2067	1474	560	5,58	2,07	9,54	0,51	10,1	(530)	(2,05)	-	-
	1475	560	5,58	2,07	9,52	0,58	11,2			-	-
P-2070	1476	560	5,54	1,98	9,50	0,67	12,3	560	1,98	-	-
	1477	560	5,53	1,98	9,50	0,75	13,7			-	-

Tabela A.6 - Continuação 1.



Código da Batelada	Teor de FR-101 [g/l]	Temp./Tempo de Calcinação [°C / h]	Resistência à Fratura [N/mic.]	Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]	Observação	
P-2043	38	850 / 3	0,96	2,35	24,9	440	650	EC = 2,7	Aumento do teor de FR-101 Etanol: 50 g/l
P-2044	38	900 / 3	1,33	2,46	10,3	130	380	EC = 2,7	
P-2045	38	920 / 2	1,63	2,51	8,6	470	-	EC = 2,7	
P-2125-A-2	38	920 / 2	< 0,01	2,05	18,7	300	690	EC = 2,7	Solução Diluída de NH <sub>4</sub> OH < 2 Molar Etanol: 56,5 g/l Env.: 60°C/2h
P-2125-A-F	38	920 / 2 (Refr)	< 0,01	2,13	12,3	130	680		
P-2125-B	38	940 / 0:30	< 0,01	2,06	18,8	370	710		
P-2125-C	38	940 / 1	< 0,01	2,12	15,4	160	690		
P-2125-D	38	940 / 1:15	< 0,01	2,13	14,9	130	660		
P-2125-E	38	930 / 1:30	< 0,01	2,15	13,1	120	660		
P-2125-F	38	930 / 1	< 0,01	2,16	15,1	130	610		
P-2125-G	38	930 / 0:30	< 0,01	2,02	21,5	390	660		
P-2125-H	38	960 / 0:45	< 0,01	2,17	6,8	< 20	250		
P-2125-I	38	975 / 0:30	< 0,01	2,23	6,5	< 20	220		
P-2127-A	38	930 / 1	1,00	2,41	9,6	68	120	EC = 2,7	Conc.: 12 Molar Etanol: 56,5 g/l Env.: 60°C/2h
P-2127-B	38	920 / 2	0,85	2,41	15,7	< 20	180	EC = 2,7	
P-2127-C	38	920 / 3	0,93	2,36	10,2	< 20	98	EC = 5,8	
P-2127-D	38	920 / 3	1,22	2,55	10,9	< 20	75	EC = 2,7	
P-2128-A	38	930 / 1	0,95	2,37	13,5	< 20	113	EC = 2,7	Conc.: 2,7 Molar Etanol: 56,5 g/l Env.: 60°C/2h
P-2128-B	38	920 / 2	1,35	2,55	13,4	63	200	EC = 2,7	
P-2128-C	38	920 / 2	0,79	2,30	15,2	< 20	189	EC = 5,8	
P-2128-D	38	990/0:20(Refr.)	0,78	2,40	20,2	< 20	130	EC = 5,8	

Tabela A.7 - Dados de bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de fuligem FR-101 e calcinadas em bandejas a temperaturas na faixa de 850 a 1.000°C.

Código da Batelada	Teor de FR-101 [g/l]	Temp./Tempo de Calcinação [°C / h]	Resistência à Fratura [N/mic.]	Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]	Observação	
P-2139-A	38	950 / 2	1,18	2,49	7,5	138	113	EC = 4,8 s/ Ins.Ar/B.Peq.	Etanol:56,5 g/l Env.:60°C/2h
P-2139-B	38	950 / 1	1,21	2,60	7,7	129	135	EC = 4,8 c/ Ins.Ar/B.Peq.	
P-2139-C	38	950 / 1	1,09	2,56	8,4	133	120	EC = 4,8 Tela de Quartzzo	
P-2139-D	38	950 / 2	0,75	2,42	14,6	302	625	EC = 4,8 s/ Ins.Ar/3B.G.	
P-2140-D	38	950 / 2	1,00	2,40	-	-	67	EC = 7,8 c/Sucção	
P-2134-A	45	1.000 / 1	0,71	2,33	5,6	121	< 20	EC = 2,7 (Refr.)	Etanol:56,5 g/l Env.:60°C/2h
P-2134-B	45	980 / 2	1,12	2,58	3,5	-	< 20	EC = 2,7 (Refr.)	
P-2135	38	950 / 2	0,90	2,38	10,4	163/110	286/390	EC = 4,8	Etanol:56,5 g/l Env.:60°C/2h
P-2136	38		0,88	2,42	9,6	121/100	263/405		
P-2137	38		0,90	2,44	9,8	109/94	279/350		
P-2138	38		0,79	2,44	9,8	105/85	281/305		
P-2140	38		0,99	2,41	9,4	107/92	229/280		

Tabela A.7 - Continuação 1.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2043	1420	300	4,91	2,09	9,45	0,84	14,1	320	2,12	220	160
	1429	400	5,21	2,22	9,62	0,26	6,01			-	-
	1438	500	5,43	2,31	9,71	0,10	3,0			-	-
	1447	600	5,62	2,39	9,74	0,13	4,3			-	-
	1456	700	5,77	2,45	9,75	0,18	5,9			-	-
P-2044	1421	300	5,01	2,03	9,21	2,67	31,9	400	2,15	-	-
	1430	400	5,29	2,15	9,51	0,53	9,9			130	100
	1439	500	5,49	2,23	9,63	0,27	6,3			-	-
	1448	600	5,66	2,30	9,70	0,18	5,3			-	-
	1457	700	5,80	2,36	9,76	0,19	6,5			-	-
P-2045	1422	300	4,99	1,99	9,11	3,45	36,9	460	2,14	-	-
	1431	400	5,24	2,09	9,40	0,88	13,6			-	-
	1440	500	5,45	2,17	9,57	0,39	8,1			80	50
	1449	600	5,63	2,24	9,66	0,21	5,2			-	-
	1458	700	5,76	2,29	9,72	0,11	3,3			-	-
P-2125-A-2	1509	200	4,61	2,25	9,23	2,65	33,5	280	2,40	-	-
	1519	250	4,82	2,35	9,43	0,73	11,8			-	-
	1529	300	4,99	2,44	9,56	0,30	6,3			< 20	124
	1540	500	5,53	2,70	9,80	0,16	6,4			-	-
	1550	730	5,92	2,89	9,80	0,16	6,4			-	-
P-2125-A-F	1510	200	4,70	2,20	8,94	6,39	57,7	330	2,43	-	-
	1523	270	4,97	2,33	9,34	1,71	24,1			-	-
	1530	300	5,08	2,38	9,43	0,41	6,7			< 20	< 20
	1541	500	5,58	2,62	9,72	0,17	5,2			-	-

Tabela A.8 - Resultados de ensaios de peletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de Fuligem FR-101 e calcinadas a temperaturas na faixa de 850 a 1.000°C.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2125-B	1511	200	4,61	2,24	9,16	3,44	38,8	280	2,40	-	-
	1520	250	4,84	2,35	9,42	0,62	9,9			-	-
	1531	300	5,00	2,43	9,54	0,22	4,4			< 20	91
	1542	500	5,55	2,69	9,78	0,23	8,4			-	-
P-2125-C	1512	200	4,63	2,18	9,12	3,79	41,2	310	2,38	-	-
	1524	270	4,91	2,32	9,39	1,25	19,1			-	-
	1532	300	5,00	2,36	9,48	0,51	9,1			< 40	85
	1543	500	5,51	2,60	9,76	0,17	5,9			-	-
P-2125-D	1513	200	4,62	2,17	9,12	3,91	42,4	310	2,35	-	-
	1525	270	4,91	2,31	9,40	1,19	19,3			-	-
	1533	300	4,99	2,34	9,48	0,53	9,3			< 20	69
	1544	500	5,51	2,58	9,74	0,19	6,1			-	-
P-2125-E	1514	200	4,64	2,16	9,10	4,12	43,8	310	2,34	-	-
	1526	270	4,93	2,29	9,38	1,15	17,1			-	-
	1534	300	4,98	2,32	9,48	0,46	8,1			80	37
	1545	500	5,48	2,55	9,74	0,19	5,9			-	-
P-2125-F	1515	200	4,63	2,14	9,15	3,50	39,1	300	2,32	-	-
	1527	270	4,93	2,28	9,42	0,85	13,5			-	-
	1535	300	5,02	2,32	9,50	0,32	5,8			< 20	-
	1546	500	5,52	2,56	9,71	0,17	5,1			-	-
P-2125-G	1516	200	4,58	2,27	9,07	4,35	44,8	290	2,45	-	-
	1521	250	4,80	2,37	9,44	0,55	9,1			-	-
	1536	300	4,99	2,47	9,56	0,24	4,9			< 40	123
	1547	500	5,52	2,73	9,75	0,09	2,9			-	-
P-2125-H	1528	280	5,08	2,34	9,43	0,63	10,3	(310)	(2,37)	< 20	< 20
P-2125-I	1559	290	5,09	2,28	9,33	1,62	22,6	380	2,42	-	-
	1560	400	5,44	2,44	9,53	0,38	7,4			< 20	21
	1561	500	5,62	2,52	9,65	0,15	3,8			-	-

Tabela A.8 - Continuação 1.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2127-A	1580	380	5,23	2,17	9,51	0,17	3,2	380	2,17	68	120
	1585	410	5,30	2,20	9,54	0,23	4,5			-	-
	1589	440	5,36	2,22	9,59	0,13	2,9			-	-
P-2127-B	1573	360	5,11	2,12	9,50	0,27	5,0	360	2,12	< 20	180
	1581	390	5,19	2,15	9,54	0,18	3,5			-	-
	1586	420	5,27	2,19	9,57	0,24	4,9			-	-
P-2127-C	1574	360	5,11	2,17	9,47	0,29	5,0	390	2,20	-	-
	1582	390	5,20	2,20	9,50	0,14	2,5			< 20	98
	1587	420	5,27	2,23	9,54	0,19	3,7			-	-
P-2127-D	1590	440	5,30	2,08	9,50	0,33	6,0	470	2,10	< 20	75
	1592	470	5,35	2,10	9,50	0,45	8,2			-	-
	1594	500	5,40	2,12	9,53	0,36	7,1			-	-
P-2128-A	1568	350	5,23	2,21	9,53	0,35	6,7	(330)	(2,19)	< 20	113
	1577	380	5,30	2,24	9,54	0,30	6,1			-	-
	1583	400	5,34	2,26	9,57	0,22	4,5			-	-
P-2128-B	1588	430	5,32	2,09	9,56	0,28	5,7	(400)	(2,07)	63	200
	1591	460	5,39	2,11	9,59	0,21	4,7			-	-
	1593	490	5,44	2,13	9,59	0,26	5,6			-	-
P-2128-C	1565	320	5,01	2,18	9,47	0,51	8,9	350	2,21	-	-
	1569	350	5,09	2,21	9,50	0,41	7,4			< 20	189
	1578	380	5,16	2,25	9,57	0,17	3,6			-	-
P-2128-D	1570	350	5,29	2,17	9,47	0,43	7,4	360	2,18	-	-
	1579	380	5,36	2,20	9,54	0,12	2,3			< 20	130
	1584	400	5,42	2,22	9,53	0,29	5,7			-	-

Tabela A.8 - Continuação 2.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2139-A	1613	390	5,25	2,11	9,42	0,62	9,9	(500)	(2,18)	-	-
	1614	450	5,36	2,15	9,47	0,51	8,9			99	< 20
P-2139-B	1615	450	5,39	2,07	9,49	0,36	6,4	460	2,08	66	< 20
	1616	510	5,49	2,11	9,57	0,35	6,8			-	-
P-2139-C	1617	430	5,33	2,08	9,45	0,67	11,1	460	2,10	-	-
	1618	490	5,43	2,12	9,55	0,41	8,3			87	< 20
P-2139-D	1619	360	5,22	2,16	9,38	1,54	23,2	420	2,22	-	-
	1621	420	5,38	2,22	9,51	0,63	11,6			97	132
P-2140-D	1653	300	5,05	2,11	9,00	5,17	49,3	460	2,27	-	-
	1658	400	5,31	2,21	9,38	1,31	19,5			-	-
	1662	500	5,52	2,30	9,56	0,37	7,6			-	-
P-2134-A	1609	330	5,13	2,20	9,43	0,51	8,2	380	2,25	-	-
	1610	400	5,30	2,27	9,55	0,34	6,9			80	< 20
P-2134-B	1656	300	5,17	2,00	8,68	10,73	78,1	600	2,24	-	-
	1657	400	5,42	2,10	9,09	4,33	45,3			-	-
	1661	500	5,61	2,18	9,33	1,41	19,8			-	-
	1668	600	5,78	2,24	9,51	0,43	8,1			-	-
P-2135	1633	420	5,30	2,22	9,54	0,49	9,6	(400)	(2,20)	-	-
	1638	500	5,48	2,30	9,64	0,27	6,5			-	-
P-2136	1634	420	5,34	2,20	9,40	1,19	18,5	460	2,24	-	-
	1639	500	5,53	2,28	9,58	0,42	9,1			-	-
P-2137	1635	420	5,31	2,18	9,45	0,94	15,5	440	2,20	-	-
	1640	500	5,45	2,23	9,62	0,26	6,1			-	-
P-2138	1636	420	5,32	2,18	9,46	0,91	15,5	440	2,20	-	-
	1641	500	5,48	2,24	9,60	0,39	8,7			-	-
P-2140	1637	420	5,30	2,20	9,59	0,36	7,9	370	2,14	-	-
	1642	500	5,45	2,26	9,68	0,20	5,4			-	-

Tabela A.8 - Continuação 3.

Código da Batelada	Teor de Fuligem [g/l]	Resistência à Fratura [N/mic.]	Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Superfície Específica [m <sup>2</sup> /g]	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]	Observação	
P-2163-B	38	1,00	2,68	5,1	< 70	79	Previamente Secas / Vol.: 400 ml	
P-2166-C	45	0,34	2,27	5,1	< 70	108		
P-2164-B	53	0,25	2,06	5,4	< 70	86		
P-2165-C	60	-	1,83	7,1	200	480	Interrupção prematura	
P-2163-A	38	0,91	2,48	5,0	< 70	89	Vol.: 400 ml	
P-2166-B	45	0,48	2,20	5,8	< 70	65		
P-2164-A	53	0,27	1,95	5,8	< 70	140		
P-2165-A	60	0,14	1,74	5,6	< 70	125		
P-2166-A	45	0,76	2,35	6,2	< 70	< 20	Sem Secagem Prévia Vol.: 100 ml	
P-2165-B	60	0,26	1,96	6,6	< 70	< 20		
P-2171-B	45	-	2,50	6,4	130	< 20	Sem Secagem Prévia Vol.: 400 ml	Sucção/ d=11mm
P-2171-C		-	2,50	6,0	84	< 20		Sucção/ d=16mm
P-2171-D		0,60	2,35	6,7	110	27		Insufl. de ar: 1 l/min.
P-2171-E		-	2,53	6,1	77	< 20		Insufl. de ar: 9 l/min.
P-2171-F		-	2,37	7,0	110	< 20		Insufl. de ar: 3 l/min.

Tabela A.9 - Dados de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de fuligem FR-101 e calcinadas a 950°C/2h em câmara rotativa.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2163-B	2060	400	5,21	1,94	8,64	11,08	79,2	600	2,07	-	-
	2070	500	5,40	2,01	9,22	2,62	31,6			-	-
	2073	570	5,50	2,05	9,39	0,77	11,9			-	-
	2074	600	5,54	2,07	9,51	0,18	3,3			-	-
P-2166-C	2051	350	5,07	2,23	9,41	1,26	19,7	370	2,27	-	-
	2088	380	5,14	2,26	9,59	0,34	7,4			-	-
	2091	400	5,18	2,28	9,59	0,32	6,9			-	-
	2092	450	5,27	2,32	9,65	0,13	3,2			-	-
	2093	450	5,28	2,33	9,66	0,07	1,9			-	-
	2094	450	5,28	2,33	9,66	0,02	0,5			-	-
	2095	500	5,39	2,37	9,70	0,02	0,5			-	-
P-2164-B	2042	300	4,93	2,39	9,17	4,41	50,3	340	2,45	-	-
	2052	350	5,07	2,46	9,51	1,41	26,3			-	-
	2062	400	5,18	2,51	9,68	0,33	8,9			-	-
	2072	500	5,37	2,61	9,78	0,00	0,0			-	-
P-2165-C	2082	200	4,53	2,48	9,34	2,54	36,1	240	2,58	-	-
	2083	260	4,75	2,60	9,56	1,07	22,1			-	-
	2084	300	4,88	2,67	9,65	0,64	15,9			-	-
	2085	350	5,03	2,75	9,75	0,26	8,6			-	-
	2086	350	5,02	2,74	9,70	0,02	0,5			-	-
	2089	400	5,15	2,81	9,73	0,07	2,2			-	-
	2090	400	5,20	2,84	9,77	0,21	7,6			-	-

Tabela A.10 - Resultados de ensaios de pelletização em bateladas de microesferas de (Th,5%U)O<sub>2</sub> produzidas com teores crescentes de fuligem FR-101 e calcinadas a 950°C/2h em câmara rotativa.



Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2163-A	2036	300	4,85	1,96	8,90	5,92	51,9	(580)	(2,18)	-	-
	2054	400	5,11	2,06	9,44	0,54	8,9			-	-
	2064	460	5,22	2,10	9,43	0,21	3,4			-	-
	2066	500	5,30	2,14	9,46	0,12	2,0			-	-
	2077	570	5,39	2,17	9,49	0,15	2,7			-	-
P-2166-B	2104	250	4,76	2,16	9,43	0,15	2,4	270	2,19	-	-
	2038	300	4,90	2,23	9,59	0,11	0,4			-	-
	2046	350	5,04	2,29	9,61	0,02	0,4			-	-
	2056	400	5,15	2,34	9,65	0,00	0,0			-	-
	2068	500	5,35	2,43	9,70	0,09	2,5			-	-
	2079	570	5,46	2,48	9,73	0,12	3,8			-	-
P-2164-A	2103	250	4,38	2,25	9,49	0,02	0,4	260	2,43	-	-
	2040	300	4,88	2,50	9,58	0,13	2,7			-	-
	2048	350	5,02	2,57	9,69	0,00	0,00			-	-
	2057	400	5,13	2,63	9,67	0,03	0,9			-	-
	2069	500	5,34	2,74	9,68	0,09	2,4			-	-
	2080	570	5,43	2,78	9,70	0,07	2,0			-	-
P-2165-A	2102	140	4,27	2,45	9,34	0,76	10,8	170	2,56	-	-
	2029	200	4,57	2,63	9,62	0,20	4,7			-	-
	2031	260	4,77	2,74	9,69	0,26	7,1			-	-
	2034	300	4,95	2,84	9,73	0,16	5,1			-	-
	2058	400	5,16	2,97	9,81	0,00	0,00			-	-
	2081	570	5,48	3,15	9,88	0,07	4,2			-	-

Tabela A.10 - Continuação 1.

Código da Batelada	Número da Pastilha	Pressão de Compactação [MPa]	Densidade a Verde [g/cm <sup>3</sup> ]	Redução de Volume [Va/Vv]	Densidade Sinterizada [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade Aberta		Pressão Ótima de Compactação [MPa]	Redução Ótima de Volume [Va / Vv] <sub>o</sub>	Teor de Carbono [ppm]	Teor de Enxofre [ppm]
						%V	%P				
P-2166-A	2049	350	5,02	2,14	9,44	0,18	3,0	(410)	(2,19)	-	-
	2059	400	5,13	2,18	9,49	0,00	0,0			-	-
P-2165-B	2041	300	4,86	2,48	9,50	0,04	0,7	300	2,48	-	-
	2050	350	5,01	2,56	9,55	0,09	1,9			-	-
P-2171-B	2105	300	4,94	1,98	9,42	0,44	6,9	370	2,05	-	-
	2129	360	5,11	2,04	9,47	0,11	1,9			-	-
	2111	400	5,18	2,07	9,53	0,18	3,6			-	-
	2117	500	5,37	2,15	9,60	0,05	1,2			-	-
	2123	600	5,53	2,21	9,64	0,12	3,1			-	-
P-2171-C	2106	300	4,94	1,98	9,39	0,44	6,7	360	2,04	-	-
	2112	400	5,19	2,08	9,58	0,16	3,5			-	-
	2118	500	5,38	2,15	9,59	0,05	1,2			-	-
	2124	600	5,53	2,21	9,65	0,17	4,2			-	-
P-2171-D	2107	300	4,94	2,10	9,38	0,24	3,6	450	2,25	-	-
	2113	400	5,18	2,20	9,47	0,15	2,5			-	-
	2119	500	5,37	2,29	9,52	0,09	1,7			-	-
	2125	600	5,53	2,35	9,59	0,11	2,3			-	-
P-2171-E	2108	300	4,98	1,97	9,39	0,26	4,0	400	2,06	-	-
	2114	400	5,22	2,06	9,50	0,13	2,4			-	-
	2120	500	5,41	2,14	9,52	0,05	1,0			-	-
	2126	600	5,57	2,20	9,66	0,10	2,7			-	-
P-2171-F	2109	300	4,90	2,07	9,28	0,40	5,2	500	2,25	-	-
	2115	400	5,15	2,17	9,43	0,17	2,8			-	-
	2121	500	5,34	2,25	9,51	0,16	2,9			-	-
	2127	600	5,50	2,32	9,56	0,12	2,5			-	-

Tabela A.10 - Continuação 2.